# Versuche zur Synthese von Aci-Reduktonen

von

**Erich Bayer**

aus Abertham bei Karlsbad

Erlangen 1963

1963 № 100

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536505_0012

# Versuche zur Synthese von Aci-Reduktonen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von
Erich Bayer
aus
Abertham bei Karlsbad

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1963

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Gerhard H e s s e ,

danke ich herzlich für die Anregung zu

dieser Arbeit und für die zahlreichen

Ratschläge und Hinweise bei ihrer

Durchführung.

## Inhaltsverzeichnis


| | Seite |
|---|---|
| Definitionen. Isomerien und allgemeine Eigenschaften der Aci-Reduktone | 1 |
| In der Literatur beschriebene Versuche zur Synthese des Triosereduktons | 3 |
| In der Literatur beschriebene Versuche zur Synthese des Hydroxybrenztraubenaldehyds | 5 |
| Mesicerinsynthesen | 10 |
| Ozonisierungsversuche an Mesicerin und Mesicerintriazetat | 13 |
| Syntheseversuch des Triosereduktons mit p-Benzochinon als Ausgangssubstanz | 15 |
| Syntheseversuch des Triosereduktons mit Dibenzalazeton als Ausgangssubstanz | 17 |
| Synthese des Distyrylcarbinols | 18 |
| Synthese des Tartrondialdehyds und Triosereduktons durch Abbau des Distyrylcarbinols | 21 |
| Zur Strukturaufklärung der Abbauprodukte des Distyrylcarbinols | 22 |
| Vergleichende Übersicht einiger Eigenschaften des Tartrondialdehyds und Triosereduktons | 29 |
| Probleme der Reduktonsynthese | 30 |
| Probleme der Synthese des Tartrondialdehyds | 31 |
| Zur Isomerie Hydroxybrenztraubenaldehyd-Trioseredukton-Tartrondialdehyd | 33 |
| Reduktinsäuresynthesen | 35 |
| Eigene Versuche zur Synthese der Reduktinsäure | 36 |
| Dihydropyrogallolsynthesen | 40 |
| Darstellung des Dibenzalcyclohexanols | 41 |
| Abbau des Dibenzalcyclohexanols | 44 |
| Umsetzung des Cyclopentadecanons mit Benzaldehyd | 45 |

Seite

Beschreibung der Versuche


Darstellung des Mesicerins 46

Darstellung des Mesicerintriazetats 47

Ozonisierungsversuche an Mesicerin und Mesicerintriazetat 47

Abbauversuche an p-Benzochinon 49

Darstellung des polymeren Mesoxaldialdehyds 50

Abbauversuche an Dibenzalazeton 51

Darstellung des Distyrylcarbinols 52

Darstellung des polymeren Tartrondialdehyds und Triosereduktons 53

Versuche zur Verbesserung der Reduktonausbeuten 56

Kondensation des Triosereduktons mit o-Nitranilin 57

Umlagerungsversuche an Tartrondialdehyd 58

Synthese des Dibenzalcyclopentanols 61

Versuche zur Synthese der Reduktinsäure 61

Synthese des Dibenzalcyclohexanols 65

Acetylierungsversuch des Dibenzalcyclohexanols mit Keten 65

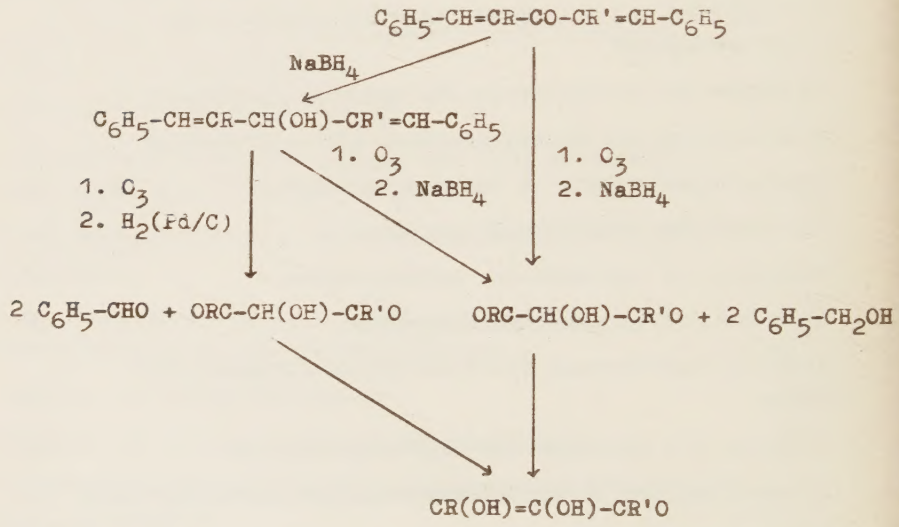
Versuche zur Synthese des Dihydropyrogallols 66

Darstellung des (α-Cyclopentadecanonyl)phenylcarbinols 68

Literaturverzeichnis 70

## Zusammenfassung

Wir geben in dieser Arbeit eine neue Synthesemöglichkeit für Aci-Reduktone an. Dibenzalketone werden durch $NaBH_4$ zu den entsprechenden Dibenzalalkoholen reduziert; diese ungesättigten Alkohole können beim Abbau durch Ozonolyse und reduktive Spaltung des Ozonisierungsproduktes in $\alpha$-Hydroxy-$\beta$-dicarbonylverbindungen überführt werden, die in vielen Fällen leicht zu Aci-Reduktonen isomerisieren. Als Zwischenprodukte dieser Synthese sind einige Dibenzalalkohole sowie polymerer Tartrondialdehyd erstmals dargestellt worden.




Wenn die katalytische Hydrierung des Ozonisierungsproduktes versagt, kann mit $NaBH_4$ reduziert werden. In Fällen, in denen Dibenzalketone durch Ozonolyse und Reduktion des Ozonisierungsproduktes mit $NaBH_4$ abgebaut wurden, konnten Aci-Reduktone zwar qualitativ nachgewiesen, jedoch nicht isoliert werden.

## Definitionen. Isomerien und allgemeine Eigenschaften der Aci-Reduktone.

Unter Reduktonen versteht man Verbindungen, die eine Endiolgruppierung

$$-C(OH)=C(OH)-$$

enthalten [1].

Endiole sind aber nur beständig, wenn mindestens eine der konstitutionellen Bedingungen erfüllt ist [2]:

1) Die Endiolgruppe ist in ein genügend langes konjugiertes System eingebaut.
2) Die Ketisierung ist sterisch behindert.
3) Die Endiolstruktur ist durch Chelatbildung fixiert.
4) Die Endiolgruppierung besitzt in Nachbarstellung eine Nitril-, Azomethin-, Nitro-, Nitroso- oder Carbonylgruppe.

Endiole mit benachbarter Carbonylfunktion bezeichnet man als Aci-Reduktone [3] (II u.IV); es sind formal die Enolformen von $\alpha$-Hydroxy-$\beta$-dicarbonylverbindungen (III) oder von $\beta$-Hydroxy-$\alpha$-dicarbonylverbindungen (I u.V).

R-CO-CO-CH(OH)-R' (I)

R-CO-C(OH)=C(OH)-R' (II)

R-CO-CH(OH)-CO-R' (III)

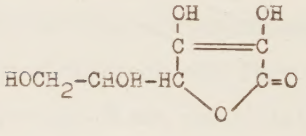
R-C(OH)=C(OH)-CO-R' (IV)

R-CH(OH)-CO-CO-R' (V)

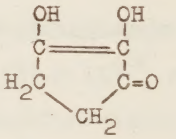
Zwischen $\alpha$-Dicarbonyl-$\beta$-hydroxyverbindungen (I u.V) und den entsprechenden Aci-Reduktonen (II u.IV) besteht keine Tautomerie im Sinne eines reversiblen Gleichgewichtes zwischen protomeren Verbindungen, sondern lediglich Isomerie. $\alpha$-Dicarbonyl-$\beta$-hydroxyverbindungen lassen sich nur irreversibel zu Aci-Reduktonen isomerisieren. Wir verweisen auf Untersuchungen an den Isomerenpaaren Isodialursäure-Dialursäure [4] und Hydroxybrenztraubenaldehyd-Trioseredukton [5].

$\alpha$-Hydroxy-$\beta$-dicarbonylverbindungen (III) und die entsprechenden Aci-Reduktone (II u.IV) stellen Tautomere dar. Untersuchungen über Keto-Enolgleichgewichte zwischen diesen Verbindungen sind von Karrer [6], Barnes u. Green [7] durchgeführt worden.

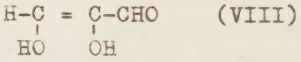
Zu den Aci-Reduktonen gehören als bekannteste Vertreter l-Ascorbinsäure oder Vitamin C (VI), Reduktinsäure (VII) und Trioseredukton (VIII) [x].



(VI)



(VII)



(VIII)

---

x) Wir beziffern die Strukturformeln kapitelweise, da eine konsequente Durchnummerierung aller formulierten Verbindungen zu sehr hohen Zahlenwerten führen würde.

Die charakteristischste Eigenschaft dieser Verbindungen ist ihr hohes Reduktionsvermögen; es beruht formal auf einer Dehydrierung der Endiolstruktur zu einer α-Dicarbonylgruppierung.

$$R\text{-}C(OH) = C(OH)\text{-}R' \underset{+2H}{\overset{-2H}{\rightleftharpoons}} R\text{-}CO\text{-}CO\text{-}R'$$

Diese Verbindungen entfärben schon im sauren Medium Jodlösungen, fällen aus Silbersalzlösungen metallisches Silber und führen Tillmans-Reagens (2,6-Dichlorphenolindophenol) in die farblose Leukoform über. Charakteristisch für Reduktone sind auch die blauen bis blaugrünen Farbreaktionen mit Eisen-III-chlorid und die Gelbfärbung und gelbe Ausfällung, die sie mit Titan-III- bzw. Titan-IV-salzen in Pyridin geben [8]. Zum Nachweis von Reduktonen seien noch das o-Dinitrobenzol bzw. die 3,4-Dinitrobenzoesäure erwähnt; diese Verbindungen werden durch alkalische Reduktonlösungen zu violettblauen Lösungen der Alkalisalze von o-Nitrophenylhydroxylamin bzw. der entsprechenden Benzoesäure reduziert [9].

In der Literatur beschriebene Versuche zur Synthese des Triosereduktons.

Die Darstellung des einfachsten Aci-Reduktons, des Triosereduktons, wurde erstmals von H.v.Euler [10] beschrieben und später von ihm selbst verbessert [11]. Etwas abgeänderte Vorschriften zur Gewinnung dieser Verbindung geben W.Cocker und Mitarbeiter [12] sowie Castelfranchi an [13].

Glucose wird in alkalischer Lösung bei 90° unter Stickstoffatmosphäre gespalten. Das Reduktion wird beim Absinken der Alkalität durch Essigsäure sofort als schwer löslicher Bleisalz abgefangen.

Das Bleireduktonat wird getrocknet und mit Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure oder Phosphorsäure zerlegt. H.v.Euler gab die Reduktonausbeuten aus alkalischer Abbaulösung von Glucose in Abwesenheit von Blei-II-azetat mit 5,7%, in Gegenwart von Bleisalz mit 11% an; diese Angaben wurden durch Titration der Reduktonlösung mit Tillmans-Reagens erhalten. Die Ausbeuten an isoliertem Reduktion liegen bei etwa 7% [14].
Auch andere einfache Kohlenhydrate wie Fructose, Glycerinaldehyd und Dioxyazeton bilden beim alkalischen Abbau Trioseredukton [15]. Galaktose liefert nur sehr geringe Ausbeuten [16].
Eine Reaktionsgleichung für das Entstehen des Reduktons aus Zuckern kann nicht angegeben werden, weil man nicht weiß, in welchem Maße andere Reaktionsprodukte auftreten und welcher Reduktonanteil unter den herrschenden Reaktionsbedingungen wieder zerstört wird.

1,1,3-Tribromazeton wird in wässrig-alkoholischer Lauge bei 5-8° binnen 2 Minuten quantitativ hydrolysiert. Trioseredukton konnte nicht isoliert werden. Die alkalische Lösung zeigt aber nach dem Ansäuern 20-25% der für Trioseredukton berechneten Reduktionswirkung gegen Jodlösung, reduziert Tillmans-Reagens und liefert mit p-Aminobenzoesäure und o-Nitranilin charakteristische Kondensationsprodukte [17].

G.Hesse, F.Rämisch und K.Renner gelang die Darstellung des Trioseredukton (II) durch Umlagerung von Hydroxybrenztraubenaldehyd (I) mit konzentrierter Salzsäure [5].

(I) $CH_2OH\text{-}CO\text{-}CHO \xrightarrow{HCl} CH(OH)=C(OH)\text{-}CHO$ (II)

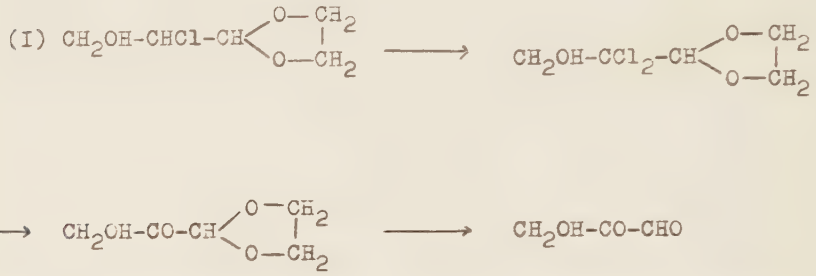
Das Äthanoladukt des trimeren Hydroxybrenztraubenaldehyds wird in 96%-igem Äthanol mit konz. Salzsäure unter Kohlendioxyd am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird bei 40° im Wasserstrahlvakuum eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Man erhält Trioseredukton in 28% Ausbeute.

Wenn Hydroxybrenztraubenaldehyd präparativ leicht zugänglich wäre, könnte Trioseredukton über diese Verbindung dargestellt werden. Wir möchten deshalb auf eine Reihe von Versuchen zur Synthese des Hydroxybrenztraubenaldehyds hinweisen.

In der Literatur beschriebene Versuche zur Synthese des Hydroxybrenztraubenaldehyds.

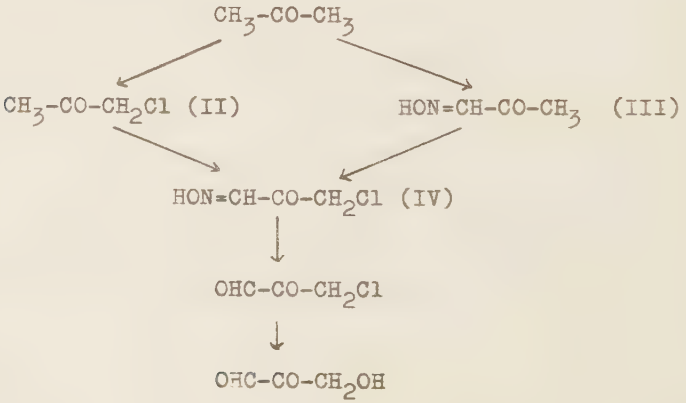
Hydroxybrenztraubenaldehyd wurde von Norrish und Griffiths [18] durch Photolyse von Glyoxal erhalten. Andere Autoren haben ihn durch Oxydation von Dioxyazeton mit Kupfer-II-azetat dargestellt [19]. Dioxyazeton wird 8 Tage lang mit Kupfer-II-azetat oxydiert. Das ausgefallene Kupfer-I-oxyd und überschüssiges Kupfer-II-azetat werden abfiltriert. Aus der Lösung entfernt man das Kupfer mit Oxalsäure und dampft die erhaltene Lösung im Vakuum bei 30° zur Trockene ein. Es hinterbleibt ein Syrup, der in absolutem Äthanol aufgenommen wird, man filtriert vom Unlöslichen ab und dampft die Lösung im Vakuum ein. Der Rückstand wird im Hochvakuum bei 65° getrocknet. Man erhält ein Produkt, das neben Dioxyazeton etwa 60% Hydroxybrenztraubenaldehyd enthält.

G.Hesse und K.Renner [20] versuchten über α-Chlor-β-oxypropionaldehydäthylenacetal (I) durch Chlorierung und Verseifung zum Hydroxybrenztraubenaldehyd zu gelangen.

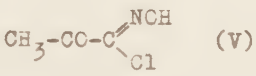


α-Chlor-β-oxypropionaldehydäthylenacetal konnte aber nicht chloriert werden. Bei der Chlorierung des freien Aldehyds trat zwar Reaktion ein, aber bei der Aufarbeitung konnten nur harzige Produkte erhalten werden. Auch Oxydationsversuche an Glycerinaldehydäthylenacetal waren erfolglos.

Analog der von G.Hesse und G.Krehbiel durchgeführten Reduktinsäuresynthese [21] sollte man beim Azeton zum Hydroxybrenztraubenaldehyd gelangen.

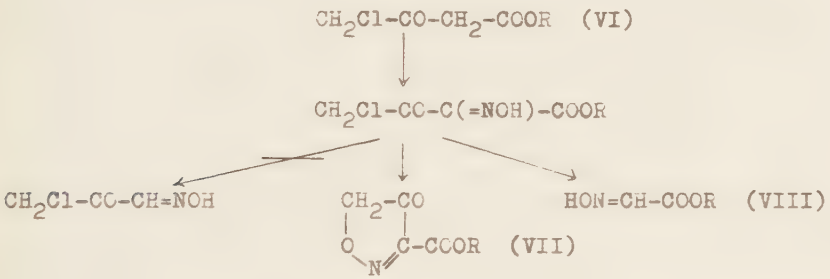


Dieser Versuch mißlang, weil sowohl das Chloraceton (II) bei der Nitrosierung, als auch das Isonitrosoaceton (III) bei der Chlorierung das Chlorid der Brenztraubenhydroxamsäure (V) ergaben [22].



(V)

Ein anderer Versuch zum Chlorisonitrosoaceton (IV) zu gelangen, ging vom $\alpha$-Chloracetessigester (VI) aus.

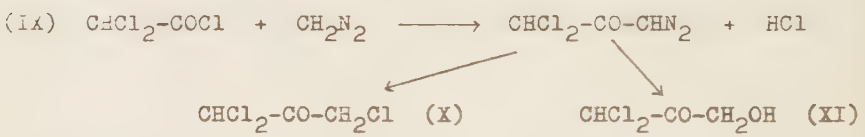



Dieser Weg führte bei der Nitrosierung im sauren Medium zu Isoxazoloncarbonsäureester (VII) und bei der alkalischen Nitrosierung zu Glyoxylsäureoxim (VIII) [22].

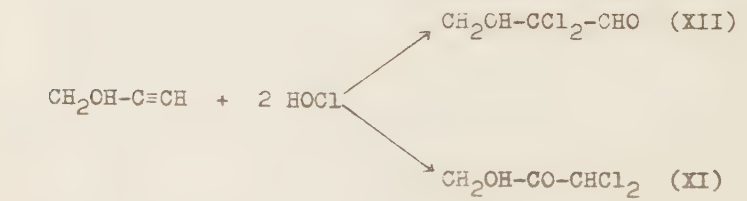
Ein allgemeines Verfahren zur Synthese von Osonen - Hydroxybrenztraubenaldehyd ist das Oson des Glycerinaldehyds bzw. Dioxyazetons - besteht in der hydrolytischen Spaltung von Osazonen. Versuche von H.P.den Otter durch Hydrolyse von Glycerosazon zum Hydroxybrenztraubenaldehyd zu gelangen, waren jedoch erfolglos [23]. Brull behauptet jedoch, er habe Glycerosazon durch Umsetzung mit Brenztraubensäure spalten können [24]. Es gelang ihm aber nicht, Glyceroson zu isolieren.

H.P.den Otter führte Oxydationsversuche an Glycerin mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen-II-sulfat durch; auch sie waren erfolglos. Bell, Cocker und O'Meara konnten auf diesem Wege auch keine positiven Ergebnisse erzielen [14].

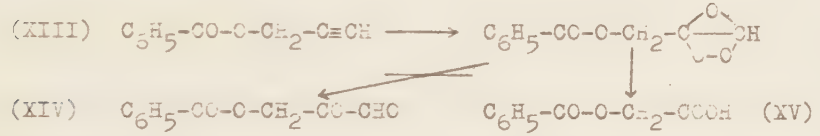
G.Messe und F.Rämisch versuchten eine Reihe von Halogenverbindungen zu synthetisieren, deren Hydrolyse Hydroxyorenztraubenaldehyd liefern sollte [25]. 1,1-Dichloracetol (XI), das von G.Rutz [26] durch Arndt-Eistert-Synthese aus Dichloressigsäurechlorid (IX) mit Diazomethan erhalten worden war, konnte auf diesem Wege nicht wieder synthetisiert werden. Man erhielt 1,1,3-Trichloraceton (X), da der bei der Diazoketonbildung entstehende Chlorwasserstoff weiterreagierte.




Beim Versuch durch Anlagerung von 2 Mol unterhalogeniger Säure an Propargylalkohol 2,2-Dichlor-3-oxypropanal (XII) oder 1,1-Dichloracetol (XI) zu erhalten, konnte keine definierte Verbindung gefaßt werden [25].



Acetylenverbindungen können durch reduktive Spaltung nach der Ozonolyse in α-Dicarbonylverbindungen überführt werden [27]. Propargylbenzoat (XIII) sollte demnach Benzoylhydroxybenztraubenaldehyd (XIV) bilden.



Propargylbenzoat konnte ozonisiert werden. Das entstandene Ozonid zersetzte sich aber schon bei 0°. Aus dem Rückstand ließ sich nur noch Benzoylglykolsäure (XV) isolieren [25].

Durch Spaltung des Benzoltriozonids läßt sich Glyoxal herstellen [28]. Analog sollte man durch reduktive Spaltung des Ozonisierungsproduktes von Mesicerin (XVI) Hydroxybenztraubenaldehyd erhalten.

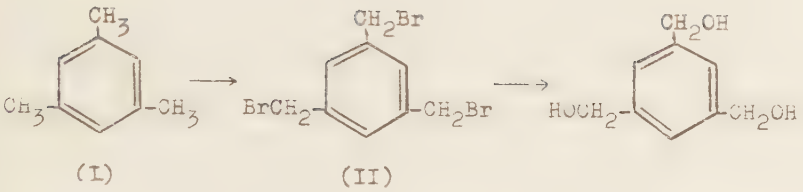
Da Mesicerin gewissermaßen eine dreifache Benzylalkoholgruppierung enthält, hat F.Rämisch erst Modellversuche an Benzylalkohol durchgeführt [29]. Durch Ozonolyse von Benzylalkohol in Chloroform und nachfolgende Spaltung mit Wasser erhielt er ein Reaktionsprodukt, aus dem nur Benzoesäure isoliert werden konnte.

Auf Grund dieses Versuches ist auf eine Ozonspaltung des Mesicerins verzichtet worden. Auch andere Versuche mit Benzylazetat und p-Methoxybenzylazetat waren erfolglos. Benzylchlorid dagegen lieferte ein Ozonid, das sich in Wasser unter starker Erwärmung zersetzte. Die wässrige Lösung reduzierte Silbersalzlösung und gab mit o-Dinitrobenzol eine Violettfärbung. Auf Grund dieses positiven Vorversuchs ist $\omega,\omega',\omega''$-Tribrommesitylen dargestellt worden; diese Verbindung konnte aber selbst nach 10-stündigem Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstoff nahezu vollständig zurückerhalten werden.

Beim Spaltungsversuch an Benzylalkohol mit ozonhaltigem Sauerstoff wurde der Alkohol während der Ozoneinwirkung oxydiert. Wir versuchten nun die Mesicerinspaltung mit möglichst sauerstoffarmem Ozon, um eine Oxydation der Alkoholgruppen zu vermeiden.

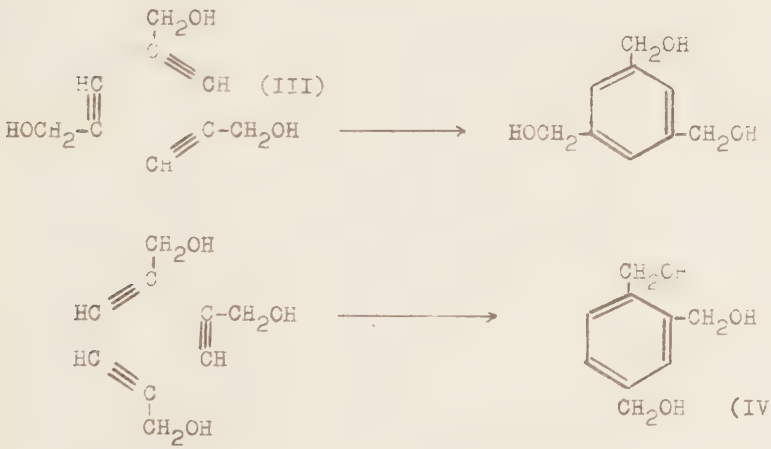
Mesicerinsynthesen.

Mesicerin ist bereits von Colson dargestellt worden [29]. Der Autor erhielt durch Bromierung von Mesitylen (I) ein Gemisch von Bromverbindungen, aus denen er $\omega,\omega',\omega''$-Tribrommesitylen (II) isolierte. Colson gab aber nicht an, in welchen Ausbeuten die einzelnen Bromverbindungen erhalten worden sind.
v.Braun stellte auf gleichem Wege $\omega\omega'$-Dibrommesitylen in 12% Ausbeute dar [30]. Wahrscheinlich konnte $\omega,\omega',\omega''$-Tribrommesitylen auch nur in ähnlich geringen Ausbeuten erhalten werden. Beim Erhitzen mit Bleicarbonat wurde $\omega,\omega',\omega''$-Tribrommesitylen verseift und Mesicerin erhalten.



(I) (II)

Reppe erhielt Mesicerin im Gemisch mit 1,2,4-Trisoxymethylbenzol (IV) durch Trimerisierung von Propargylalkohol (III) in Gegenwart von Nickeltetracarbonyl und Triphenylphosphin [51].



Ein Nachteil dieser Synthese ist die schwierige Trennung des Isomerengemisches. Zur Reindarstellung ist eine Hochvakuumdestillation notwendig; wegen der Gefahr der Verharzung kann sie aber nur in kleinen Ansätzen durchgeführt werden.

G.Hesse und F.Rämisch [25] synthetisierten Mesicerin auf folgendem Wege: Mesitylen wurde zu Trimesinsäure oxydiert [32]. Trimesinsäure konnte praktisch quantitativ zu Trimesinsäuretrimethylester verestert werden [33]. Der Ester ließ sich mit $LiAlH_4$ in 50% Ausbeute zu Mesicerin reduzieren [34].

Wir synthetisierten Trimesinsäuretrimethylester nach einer von Wislicenus angegebenen Vorschrift [35] durch Kondensation äquimolarer Mengen von Ameisensäuremethylester und Essigsäuremethylester. Als Kondensationsmittel wurde granuliertes Natrium unter Äther verwendet. Der intermediär auftretende Formylessigester kann nicht gefaßt werden; er kondensiert sofort zu Trimesinsäuretrimethylester.

$$HCOOCH_3 + CH_3COOCH_3 \longrightarrow OHC\text{-}CH_2\text{-}COOCH_3 + CH_3OH$$

$$3\ OHC\text{-}CH_2\text{-}COOCH_3 \longrightarrow H_3COOC\text{-}C_6H_3(COOCH_3)\text{-}COOCH_3 + 3\ H_2O$$

Trimesinsäuretrimethylester wurde wie im letztgenannten Verfahren mit $LiAlH_4$ zu Mesicerin reduziert.

Ozonisierungsversuche an Mesicerin und Mesicerinazetat.

Bei der Autoxydation organischer Verbindungen treten fast immer Hydroperoxyde als Primärprodukte auf [36]; ihre Bildung erfolgt nach einem Radikalkettenmechanismus. Ozon als Radikalbildner wird daher die Autoxydation katalysieren [37].

Um bei der Ozonolyse des Mesicerins die ozonkatalysierte Autoxydation der alkoholischen Gruppen zu verhindern, wurde mit möglichst sauerstofffreiem Ozon gearbeitet. Ozon wurde bei -78° (Temperatur des Azeton-Trockeneis-Kühlbades) an Kieselgel x) adsorbiert und nachher mit Stickstoff in die zu ozonisierende Lösung von Mesicerin in absolutem Methanol desorbiert.

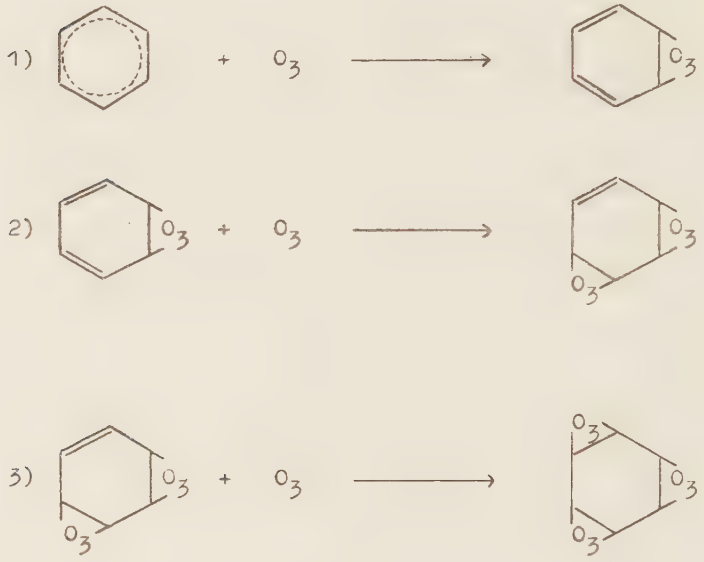
Alle in dieser Arbeit durchgeführten Ozonisierungen sind in der gleichen Weise ausgeführt worden. Dieses Verfahren kann allgemein bei der Ozonolyse autoxydabler Substanzen angewendet werden [38]. Die ozonisierte Lösung konnte nicht mit Pd/C als Katalysator hydriert werden. Auch die reduktive Spaltung des Ozonisierungsproduktes mit Zinkstaub und Wasser ließ keinen Hydroxybrenztraubenaldehyd entstehen. Wir konnten vielmehr 90% des eingesetzten Mesicerins als Trimesinsäure zurückerhalten. Eine Ozonolyse des Mesicerins bei Raumtemperatur und mit $AlCl_3$-Zusatz führte zu den gleichen Ergebnissen.

Der nächste Schritt war, die Oxygruppen zu schützen, am einfachsten als Azetat. Bei der Ozonisierung des Mesicerintriazetats blieb das Ausgangsmaterial jedoch unverändert; wir konnten es nahezu vollständig wieder zurückerhalten.

---

x) Eine für die Ozonadsorption besonders geeignete Kieselgelsorte ist das grobkörnige Kieselgel Bm (3-5mm), das von der Firma Gebrüder Herrmann, Apparatebau und Kieselgel, Köln-Ehrenfeld, Grüner Weg 8, hergestellt wird.

Die theoretische Deutung dieser Befunde ist nicht einfach. Zunächst möchten wir auf die schwierigere Spaltung von Aromaten gegenüber ungesättigten Aliphaten durch Ozon hinweisen. Die Ozonspaltung von Aromaten stellt eine dreifach bimolekulare Reaktion dar.




Die erste Reaktion verläuft sehr langsam, weil der aromatische Kern erst in eine reaktionsbereite Form mit lokalisierten π-Elektronen überführt werden muß; dieser Reaktionsschritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Die beiden anderen Reaktionen (2 u.3) verlaufen schnell; denn das im ersten Reaktionsschritt erhaltene Molekül besitzt bereits lokalisierte Doppelbindungen. Diese Aussagen machen verständlich, warum Aromaten schwieriger durch Ozon zu spalten sind als etwa aliphatische Olefine.

In Analogie zur elektrophilen Substitution nimmt die Ozonisierungsgeschwindigkeit durch Substituenten 1. Ordnung zu; Substituenten 2. Ordnung setzen sie herab [39].

Mesicerin und Mesicerintriazetat lassen daher eigentlich einen die Ozonolyse begünstigenden Substituenteneinfluß erwarten. Die Versuche zeigen aber, daß diese Verbindungen durch Ozon kaum gespalten werden können. Vielleicht wäre eine sterische Hinderung der Molozonidbildung zu diskutieren. Molozonide (I) nimmt man bei der Ozonolyse von Aromaten und Aliphaten als Zwischenstufen an [40].

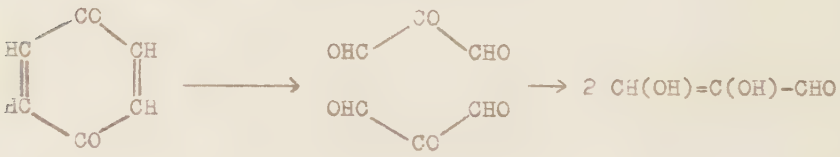
(I)

Syntheseversuche des Triosereduktons mit p-Benzochinon als Ausgangssubstanz.

Die Aci-Reduktongruppierung zeigt gegenüber $LiAlH_4$ und $NaBH_4$ eine große Beständigkeit. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Eigenart des konjugierten Systems, das weder eine echte C=C-, noch eine echte C=O-Gruppe enthält. Die Aci-Reduktonstruktur gleicht in ihrer $\pi$-Elektronenverteilung eher einem konjugierten System wie z.B. dem Butadien als einer Verbindung mit Carbonylfunktion. Dies gilt besonders für die in wässriger Lösung vorliegenden Anionen. F.Petuely und H.F.Bauer wiesen nach, daß Ascorbinsäure, Triosereduktion und Reduktinsäure durch $LiAlH_4$ nicht reduziert werden [41].

B.wehling konnte zeigen, daß die Oxydationsprodukte von Reduktinsäure und methylsubstituierten Reduktinsäuren mit $NaBH_4$ in guter Ausbeute wieder in die entsprechenden Reduktone überführt werden können [42].

Tetramethylcyclopentantrion-(1,2,3) konnte durch Reduktion mit $NaBH_4$ zu 80% in Tetramethylreduktinsäure überführt werden. Die Reduktion des Cyclopentantrions-(1,2,3) lieferte Reduktinsäure in 70% Ausbeute. 4-Methylcyclopentantrion-(1,2,3) ergab bei der Reduktion mit $NaBH_4$ zu 75% Methylreduktinsäure. 4,4-Dimethylcyclopentantrion-(1,2,3) wurde mit $NaBH_4$ in 60% Ausbeute zur asymmetrischen Dimethylreduktinsäure reduziert. Analog sollte das Oxydationsprodukt des Triosereduktons, der Mesoxaldialdehyd, durch $NaBH_4$ zu Triosereduktion reduziert werden. Durch Ozonspaltung von p-Benzochinon und nachfolgender Reduktion mit $NaBH_4$ sollte man über Mesoxaldialdehyd als Zwischenprodukt Triosereduktion erhalten.




Wir ozonisierten durch Sublimation gereinigtes p-Benzochinon in methanolischer Lösung bei $-78^{\circ}$ und reduzierten nachher mit $NaBH_4$. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure konnte auch nicht die geringste Spur von Triosereduktion nachgewiesen werden. Die angesäuerte Lösung zeigte weder die gegen Jodlösung noch gegen Tillmans-Reagens typische Reduktionswirkung der Aci-Reduktone.

Auch der papierchromatographische Vergleich mit Trioseredukton, das wir durch alkalischen Glucoseabbau erhalten hatten, ergab, daß kein Trioseredukton entstanden war. Eine Variation der Lösungsmittel bei der Ozonisierung und eine Änderung der Ozonisierungstemperatur ergab das gleiche negative Ergebnis. Da es uns aussichtslos erschien, auf diesem Wege Trioseredukton zu erhalten, ist auf eine Untersuchung der bei der Ozonolyse von p-Benzochinon auftretenden Spaltprodukte verzichtet worden. Erling Bernatek konnte die Konstitution eines dieser Spaltprodukte aufklären [43]. Der Autor ozonisierte p-Benzochinon in $CHCl_3$ bei 0°. Nach dem Zersetzen mit Wasser konnte aus dem Reaktionsprodukt Hexen-(3)-dion-(2,5)-dial-(1,6) isoliert werden. Dieser Aldehyd konnte durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Maleinsäure überführt werden und bildete mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Tetra(2,4-Dinitrophenylhydrazon).

Syntheseversuche des Trioseredukton mit Dibenzalazeton als Ausgangssubstanz.

Als Ausgangsstoffe für unsere Ozonisierungs- und Reduktionsversuche zur Synthese des Trioseredukton faßten wir nun Verbindungen ins Auge, von denen bekannt war, daß ihre Ozonisierungsprodukte durch reduktive Spaltung Mesoxaldialdehyd bilden können. Als solche Substanzen boten sich Phoron und Dibenzalazeton an. Wir wählten für unsere Versuche das präparativ leichter zugängliche Dibenzalazeton.
Polymerer Mesoxaldialdehyd wurde nach einer von C.Harries und H.Türk angegebenen Vorschrift aus Dibenzalazeton durch Ozonolyse und Zersetzung des Ozonisierungsproduktes mit Wasser hergestellt [44].

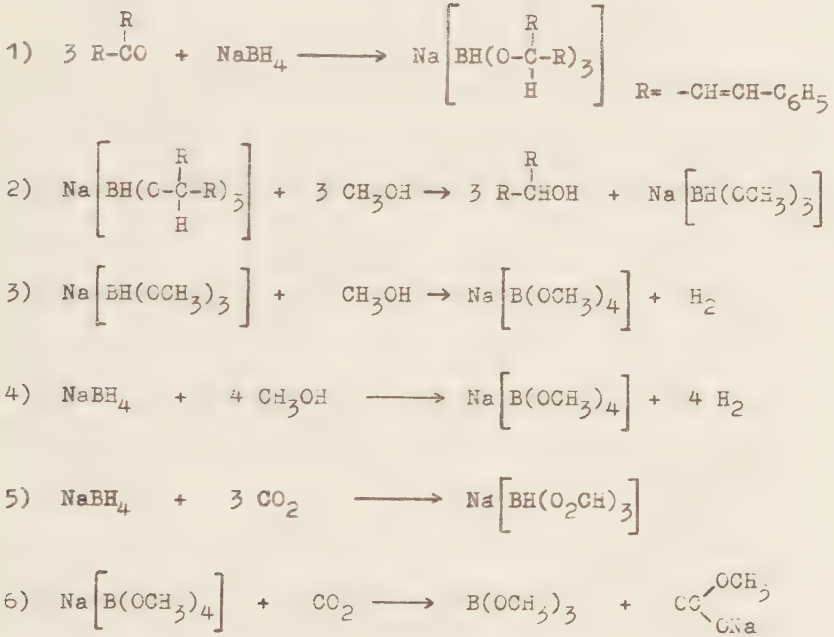
Diese Verbindung wurde in Methanol mit $NaBH_4$ reduziert. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure konnte auch nicht die geringste Spur von Triosereduktон nachgewiesen werden. Die angesäuerte Lösung reduzierte weder Jodlösung noch Tillmans-Reagens. In einem anderen Versuch wurde Dibenzalazeton in absolutem Methanol ozonisiert und das Ozonisierungsprodukt mit $NaBH_4$ reduziert. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure konnte auch hier kein Triosereduktон nachgewiesen werden.

In den folgenden Syntheseversuchen des Triosereduktons aus Dibenzalazeton vertauschten wir nun die einzelnen Syntheseschritte. Wir versuchten zuerst durch Reduktion des Dibenzalazetons zum entsprechenden ungesättigten Alkohol zu gelangen und diesen Alkohol durch Ozonisierung und reduktive Spaltung des Ozonisierungsproduktes abzubauen. Rein formal müßte bei der katalytischen Hydrierung des Ozonisierungsproduktes Tartrondialdehyd und Benzaldehyd entstehen. Wir waren aber der Meinung, daß das tautomere Gleichgewicht zwischen Tartrondialdehyd und Triosereduktон vollständig zu Gunsten des Reduktons verschoben sein müßte.

Synthese des Distyrylcarbinols.

Wir reduzierten Dibenzalazeton in absolutem Methanol mit $NaBH_4$ und zerstörten den Borkomplex durch Kohlendioxyd. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels konnte Distyrylcarbinol durch Digerieren des Rückstandes mit heißem Petroläther beim Abkühlen in langen weißen Nadeln erhalten werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther erhielten wir farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 65-67°.

Die bei der Reduktion auftretenden Reaktionen dürften wie folgt zu formulieren sein:



Das nach 1 gebildete Natriumtrialkoxyborat mit den raumbeanspruchenden Alkoxygruppen dürfte weit weniger beständig sein als Natriumtrimethoxyborat; diese Verbindung wird sich auch durch Umsetzung des ursprünglich entstandenen Komplexes mit Methanol neben Distyrylcarbinol bilden (2).
Überschüssiges $NaBH_4$ wird teils durch Reaktion mit Methanol (4), teils durch Umsetzung mit Kohlendioxyd beseitigt (5). Wie Wartik und Pearson zeigten, reagiert $NaBH_4$ mit Kohlendioxyd unter Bildung von Formiatborhydriden, die leicht in Ameisensäuremethylester zerfallen [45].

Das nach 3 und 4 entstandene Natriumtetramethoxyborat wird durch Kohlendioxyd in Borsäuretriethylester und ein Estersalz der Kohlensäure zerlegt (6) [46].

Distyrylcarbinol kann unter Stickstoff in gut verschlossenen Flaschen monatelang unverändert aufbewahrt werden. Durch Säure wird es in 1,5-Diphenylpentadien-1,3-ol-5 umgelagert [47].

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}C_6H_5$$

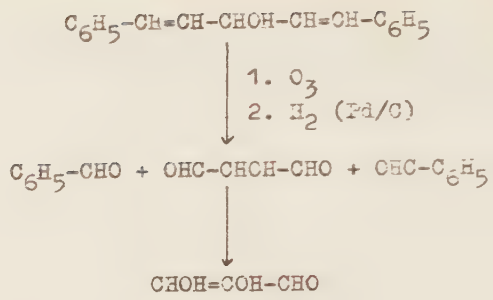
Mit konzentrierten Säuren gibt Distyrylcarbinol eine intensive Rotfärbung, was auf die Bildung mesomeriestabilisierter Carbeniumfarbsalze zurückzuführen ist. K.Hafner [48] konnte ein Tetrafluoboratfarbsalz des Distyrylcarbinols in Substanz fassen; es stellt blauviolette Kristalle dar, die in inerter Gasatmosphäre unter $-40^{\circ}$ beständig sind.

$$\left[C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5 \leftrightarrow C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}C_6H_5\right] BF_4$$

Ähnlich strukturierte Polymethincarbenium- und Polymethincarbeniatfarbsalze sind von K.Hafner [48], Ch.Jutz und H.Amschler [49] dargestellt worden.

Synthese des Tartrondialdehyds und Triosereduktons durch Abbau des Distyrylcarbinols.

Distyrylcarbinol wurde in absolutem Methanol ozonisiert und anschließend mit vorhydrierter Palladium-Aktivkohle als Katalysator hydriert. Die Hydrierung wurde nach einem Wasserstoffverbrauch von 2 Mol abgebrochen.
Hasselquist und Lööv konnten nämlich zeigen, daß Triosereduktion mit Pt oder Pd als Katalysator hydriert werden kann [50].
Die Hydrierung bis zum Glycerin gelang zwar nicht, doch konnten bis zu 1,5 Mol $H_2$ aufgenommen werden.
Die hydrierte Lösung wurde unter nachgereinigtem Stickstoff aufgearbeitet. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit wenig destilliertem Wasser aufgenommen und mehrmals mit peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt, um den Benzaldehyd zu entfernen. Die wässrige Lösung wurde im Vakuum bei 25-30° eingedampft. In einigen Versuchen erhielten wir polymeren Tartrondialdehyd als glasig-amorphe Substanz ohne nennenswerte Reduktionswirkung gegen schwefelsaure Jodlösung und Tillmans-Reagens in 70-80% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Distyrylcarbinol). In anderen Versuchen wurde ein Gemisch von polymerem Tartrondialdehyd und Triosereduktion als glasige Masse mit eingelagerten Kristallen erhalten, die saure Jodlösung und Tillmans-Reagens kräftig reduzierten. Aus diesem Produkt konnte Triosereduktion im Hochvakuum herausublimiert werden. Die Ausbeuten an isoliertem Reduktion änderten sich für verschiedene Ansätze sehr stark. Die Maximalausbeute an Triosereduktion betrug 25% (bezogen auf eingesetztes Distyrylcarbinol).

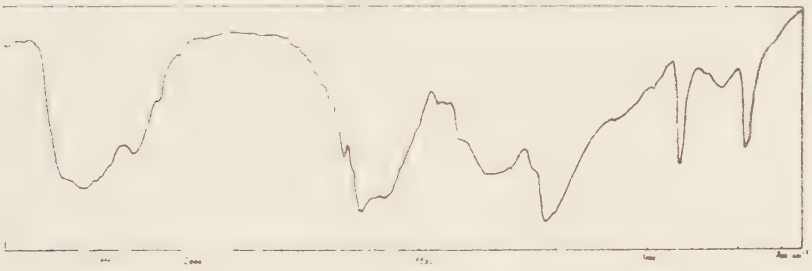



Bemerkenswert erschien uns noch, daß Benzaldehyd beim Einengen seiner ätherischen Lösung zurückerhalten werden konnte; diese Verbindung und Azeton bildeten die Ausgangsprodukte unserer Synthese. Letztlich wurde also nur Azeton in einer verwickelten Reaktionsfolge in Tartrondialdehyd und Trioseredukton überführt.

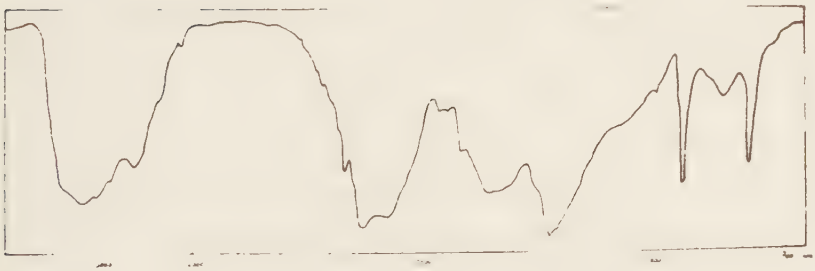
Zur Strukturaufklärung der Abbauprodukte des Distyrylcarbinols.

Die durch Sublimation aus dem Abbauprodukt isolierte Verbindung zeigte alle für ein Aci-Reduktion charakteristischen Reaktionen; sie entfärbte saure Jodlösung, fällte aus Silbersalzlösung metallisches Silber, führte Tillmans-Reagens in die farblose Leukoform über, gab mit $FeCl_3$ eine vorübergehende blaugrüne Farbreaktion und lieferte mit o-Nitranilin ein Monoanil vom gleichen Zersetzungspunkt 218-220° wie Triosereduktion.
Der papierchromatographische Vergleich der sublimierbaren Verbindung mit Triosereduktion, das wir durch alkalischen Glucoseabbau erhalten hatten, im System n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) lieferte identische Chromatogramme ($R_f$-Werte: 0,60). Das Analysenergebnis des sublimierten Abbauproduktes stimmte mit dem für Triosereduktion berechneten Kohlenstoff- und Wasserstoffwert überein.

Für die aus dem Abbauprodukt sublimierte Verbindung und Triosereduktion, das wir durch alkalischen Glucoseabbau dargestellt hatten, erhielten wir identische IR-Spektren.



IR-Spektrum des Triosereduktons
(durch Abbau des Distyrylcarbinols erhalten)

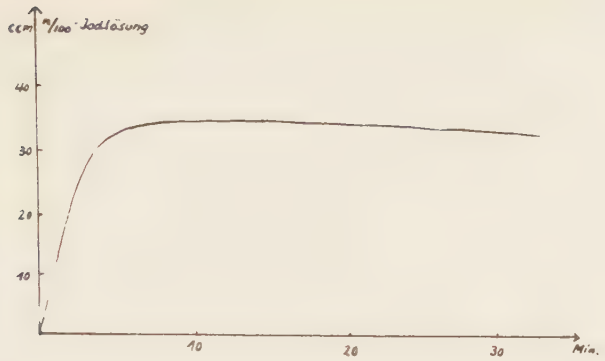


IR-Spektrum des Triosereduktons
(durch alkalischen Glucoseabbau erhalten)

Die Spektren zeigen im KBr-Preßling (je 1,5 mg Triosereduktion mit 1 g KBr innig verrieben) eine starke Absorption im Bereich der CH-Frequenzen mit einem Maximum bei etwa 3100 $cm^{-1}$.

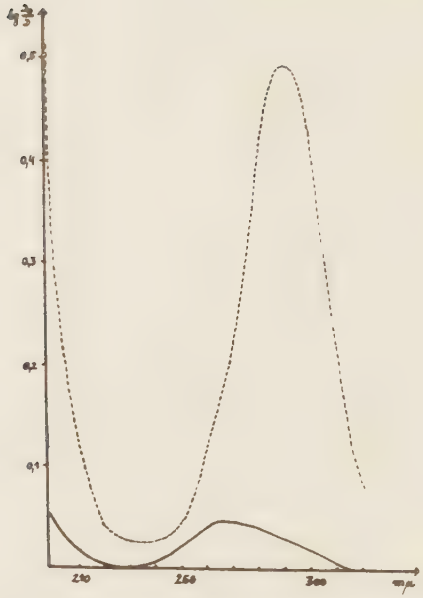
Die OH-Bande ist stark nach längeren Wellen hin verschoben (freie OH-Schwingung bei 3600 $cm^{-1}$) und gleichzeitig mit der CH-Schwingung, die im Bereich von 3000 $cm^{-1}$ liegt, überlagert. Diese Verschiebung und Verbreiterung der Banden ist charakteristisch für Wasserstoffbrücken. Auch die Carbonylbande, die frei bei 1710 $cm^{-1}$ liegt, ist auf Grund der Konjugation mit der C=C-Bindung und durch den Chelatring beeinflußt nach längeren Wellen hin verschoben (Maximum bei 1620 $cm^{-1}$). Eine ähnliche Lage der Banden findet man beim Tropolon [51], das ja einen ähnlichen Ausgleich zwischen der Carbonyl- und Hydroxylgruppe zeigt.

Das Analysenergebnis des einheitlich glasig-amorphen, nicht sublimierbaren Produktes, das wir beim Abbau des Distyrylcarbinols in einigen Versuchen erhalten hatten, stimmte mit dem Kohlenstoff- und Wasserstoffwert des Triosereduktons überein. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des analysierten Produktes in Wasser deutete auf die trimere Form $(C_3H_4O_3)_3$. Einen eindeutigen Hinweis auf die Struktur dieser Verbindung gab ihre Umlagerung durch Alkali zu Triosereduktion. Das amorphe Produkt, das weder neutrale noch saure Jodlösung reduzierte, zeigte nach kurzzeitiger Alkalieinwirkung eine starke Reduktionswirkung gegen saure Jodlösung. Eine quantitative Untersuchung ergab folgende Abhängigkeit des Jodverbrauchs von der Dauer der Alkalieinwirkung:



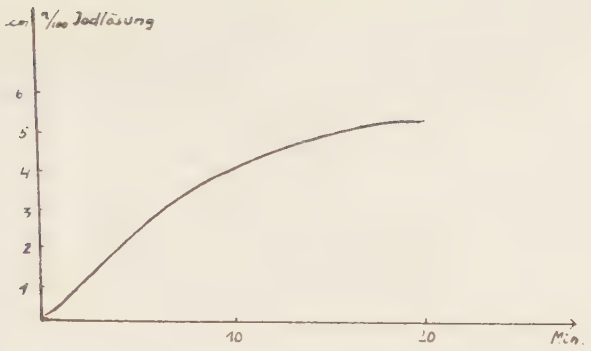

Der Jodverbrauch bezieht sich auf 60 mg eingesetzter Sub-tanz. Der höchste Titrationswert entspricht der Bildung von 15 mg Triosereduktion (25%). Aus einem mit Alkali behandelten Produkt konnte nach Neutralisation mit Salzsäure und Abdampfen des Lösungsmittels eine Verbindung durch Sublimation isoliert werden, die die für Aci-Reduktone charakteristischen Reaktionen zeigte und mit o-Nitranilin ein Monoanil vom gleichen Zersetzungspunkt (218°) wie Triosereduktion lieferte. Die angegebenen Befunde veranlaßten uns, dem untersuchten Produkt die Struktur eines polymeren Tartrondialdehyds zuzuschreiben.

Die UV-spektroskopische Untersuchung der Umlagerung zeigte die erwartete Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen. Tartrondialdehyd besitzt ein Absorptionsmaximum bei 265 mμ. Nach Zugabe eines Tropfens n/10-Natronlauge erhielten wir ein Spektrum mit einem Absorptionsmaximum bei 290 mμ. Triosereduktonlösung ergab nach Zusatz eines Tropfens n/10-Natronlauge ein Spektrum mit dem gleichen Absorptionsmaximum von 290 mμ. Die Stärke der Extinktion ging beim Stehenlassen der Lösung stark zurück.



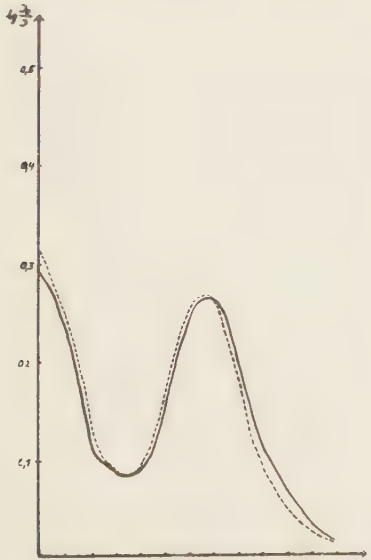

UV-Spektrum des Tartrondialdehyds
vor (——) und nach (------) Laugezusatz
Konz.: 10γ/ml Wasser

Da Keto-Enol-Umlagerungen auch durch Säure bewirkt werden können, versuchten wir eine saure Umlagerung des polymeren Tartrondialdehyds nachzuweisen. Umlagerungsversuche an isoliertem Tartrondialdehyd waren erfolglos. Die angesäuerten Dialdehydlösungen reduzierten Jodlösung fast nicht. Wir konnten keinen mit der Dauer der Säureeinwirkung zunehmenden Jodverbrauch feststellen. Eine beim Abbau des Distyrylcarbinols erhaltene methanolische Lösung des Tartrondialdehyds, aus der er noch nicht isoliert worden war, zeigte dagegen eine geringfügig mit der Dauer der Säureeinwirkung zunehmende Reduktionswirkung gegen Jodlösung.



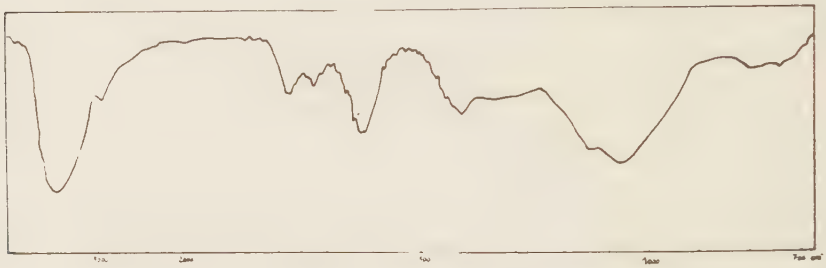

Der Titrationswert nach 20 Minuten entspricht 2,2 mg Triose-reduktion. Die Reduktonausbeute in Prozent konnten wir nicht angeben, da die Tartrondialdehydausbeute beim Abbau von 0,1 g Distyrylcarbinol unbekannt war.

Das UV-Spektrum des Tartrondialdehyds zeigte nach Zugabe eines Tropfens 2n-Schwefelsäure keine Verschiebung des Absorptionsmaximums. Tartrondialdehyd scheint gegen verdünnte Säuren bei bei Raumtemperatur beständig zu sein.




UV-Spektrum des Tartrondialdehyds vor (——) und nach (-----) Säure-zusatz. Konz.: 100γ/ml Wasser

Tartrondialdehyd zeigt ein recht uncharakteristisches IR-Spektrum wir halten seine Diskussion für sehr schwierig, da es keine einzige scharfe Bande enthält, so daß alle Aussagen höchst hypothetisch bleiben müssen.



IR-Spektrum des Tartrondialdehyds

Das Spektrum zeigt im KBr-Preßling (1,5 mg Tartrondialdehyd mit 1 g KBr verrieben) eine starke Absorption im Bereich der OH-Frequenzen mit einem Maximum bei etwa 3300 $cm^{-1}$.
Bemerkenswert erscheint uns die im Vergleich zum Trioseredukton-spektrum geringere Verschiebung der OH-Bande nach längeren Wellen. Je schwächer die Chelatbildung ist, desto mehr ist die Bande der normalen OH-Valenzschwingung von 3600 $cm^{-1}$ angenähert. Badger, Bauer und Pauling [52] berechnen sogar mit Hilfe der Verschiebung der OH-Banden die Stärke der Wasserstoffbrücken-bindung: sie finden eine Verschiebung von 55 $cm^{-1}$ je Kcal. Wir müssen daher für Tartrondialdehyd schwächere Chelatbindungen annehmen als für Trioseredukton. Die Carbonylbande bei 1620 $cm^{-1}$ ist im Vergleich zum Trioseredukton-spektrum viel schwächer ausgebildet; außerdem fehlen die im "finger print"-Bereich auftretenden scharfen Banden des Trioseredukton bei 920 $cm^{-1}$ und 770 $cm^{-1}$.

Vergleichende Übersicht einiger Eigenschaften des Tartrondialdehyds und Triosereduktons.

| | Tartrondialdehyd | Triosereduktion |
|---|---|---|
| Zersetzung | ab 116° | ab 147° |
| Neutrale Silbersalzlösung | wurde nicht angegriffen (erst nach längerem Stehen schied sich unter Graufärbung langsam Silber ab) | wurde reduziert |
| Ammoniakalische Silbersalzlösung | wurde reduziert | wurde reduziert |
| Schwefelsaure Jodlösung | wurde nicht reduziert | wurde reduziert |
| Tillmans-Reagens | wurde nicht entfärbt | wurde entfärbt |
| Fuchsinschweflige Säure | gab Rotfärbung | gab Rotfärbung |
| Eisen-III-chlorid | gab keine Farbreaktion | gab vorübergehende Blaugrünfärbung |
| Sublimierte | nicht | bei 80-90°/0,1 Torr |
| Haltbarkeit: | Ziemlich unbeständig; die Substanz färbte sich schon nach 12 Stunden gelb | Reines Reduktion konnte tagelang unzersetzt aufbewahrt werden |

Probleme der Reduktonsynthese.

Die teilweise Umlagerung des Tartrondialdehyds in Trioseredukton durch Alkali ließ eigentlich eine in besseren Ausbeuten verlaufende Synthese des Trioseredukton aus Distyrylcarbinol erwarten. Wir konnten aber aus Tartrondialdehyd nach Alkalieinwirkung nur etwa 1% Trioseredukton isolieren; titrimetrisch konnten 25% Trioseredukton erfaßt werden. Wir glauben, daß durch Alkalizusatz ein Teil des Tartrondialdehyds in Nebenreaktionen verändert wird. Aus den Zersetzungsprodukten ist Trioseredukton fast nicht mehr herauszusublimieren. Diese Aussagen machen die Ausbeuteunterschiede zwischen isolierbarem und titrimetrisch erfaßbarem Redukton verständlich. Wahrscheinlich sind die Katalysatoren der Umlagerung des Tartrondialdehyds in Trioseredukton gleichzeitig Katalysatoren seiner Zersetzung. Wir wissen heute leider noch recht wenig über den Mechanismus des Abbaus von Oxyaldehyden durch Alkalien. Untersuchungen dieses Problems sind im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden.

Wir versuchten nun die Umlagerung des Tartrondialdehyds in Trioseredukton unter Bedingungen, die bei der Umlagerung des Hydroxyorenztraubenaldehyds in Trioseredukton erfolgreich waren. Tartrondialdehyd wurde in 96%-igem Äthanol mit konz. Salzsäure unter Kohlendioxyd am Rückfluß erhitzt. Wir erhielten ein verkohltes Produkt, aus dem kein Redukton sublimiert werden konnte. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure konnte aus Tartrondialdehyd auch kein Trioseredukton isoliert werden. Der UV-spektroskopische Befund, wonach das Absorptionsmaximum des Tartrondialdehyds durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure nicht verschoben wird, steht damit in Einklang.

Tartrondialdehyd scheint gegen verdünnte Säuren bei Raumtemperatur beständig zu sein; konzentrierte Säuren zersetzen ihn jedoch bei höherer Temperatur.

Die besten Ausbeuten an Trioseredukton erhält man, wenn das Abbauprodukt des Distyrylcarbinols neben Tartrondialdehyd sehr viel Trioseredukton enthält. Wir können aber nicht voraussagen, ob bei einem Abbauversuch ein solches Produkt oder nur polymerer Tartrondialdehyd entstehen wird. Bei gleichen Versuchsbedingungen erhalten wir Abbauprodukte, deren Zusammensetzung für verschiedene Ansätze zwischen Tartrondialdehyd und Mischungen von Tartrondialdehyd und Trioseredukton variiert. Dieser Befund zeigt, wie leicht Tartrondialdehyd in Trioseredukton umgelagert wird.

Probleme der Synthese des Tartrondialdehyds.

Alle in der Literatur beschriebenen Versuche zur Synthese des Tartrondialdehyds waren erfolglos.

W.Dieckmann und L.Platz [53] berichteten, daß Chlormalondialdehyd durch Kochen mit Wasser kaum, durch Kochen mit Alkali langsam angegriffen wurde. J.Grard [54] teilte mit, daß Brommalondialdehyd durch Kochen mit wässrigen Alkalien in Ameisensäure, Methanol und Metallbromid gespalten wurde. Die gleichen Produkte entstanden beim Erhitzen mit Pottaschelösung, Bleihydroxyd und Wasser.

G.Hesse und K.Renner [20] versuchten durch Hydrolyse von Chlormalondialdehyd-bis-äthylenacetal und Chlormalondialdehyd unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen Tartrondialdehyd zu erhalten.

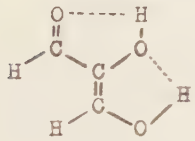
Auch diese Versuche zeigten - in Übereinstimmung mit Versuchen von R.Robinson und Mitarbeitern [55] - die ungewöhnliche Haltfestigkeit des Halogenatoms im Halogenmalondialdehyd und seinem Acetal.

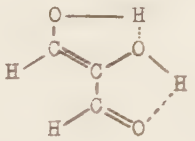
B.Eistert und F.Arnemann [56] bestätigten dieses Verhalten; ihre Verseifungsversuche an Brommalondialdehydacetalen waren ebenfalls erfolglos.

Alle diese Versuche zeigen deutlich die großen Schwierigkeiten bei der Synthese des einfachsten Oxydialdehyds. Wir möchten in diesem Zusammenhang auf die schwierigen Synthesen des Weinsäuredialdehyds [57] (nach zweijähriger Arbeit synthetisiert) und Äpfelsäuredialdehyds [58] hinweisen. Die Schwierigkeit einer Synthese liegt darin, daß die meisten üblichen Arbeitsweisen von vorneherein ausgeschlossen werden müssen. Oxyaldehyde sind gegen Alkalien und Säuren empfindlich und ihre gegen Alkali unempfindlichen Acetale tauschen wiederum Substituenten außerordentlich schwer aus. Andererseits verbietet die Empfindlichkeit der Acetale gegen Säure alle Oxydations- und Reduktionsversuche in saurer Lösung. Versuche zur Synthese des Tartrondialdehyds werden vor allem dann erfolgversprechend sein, wenn sie die Bildung des Dialdehyds in neutralem Medium möglich erscheinen lassen. Unsere Abbauversuche an Distyrylcarbinol erfüllen diese Bedingung. Der Abbau des Distyrylcarbinols durch Ozonolyse, die katalytische Hydrierung sowie die Isolierung des polymeren Tartrondialdehyds erfolgen in neutralem Milieu.

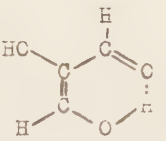
Zur Isomerie Hydroxybrenztraubenaldehyd - Trioseredukton - Tartrondialdehyd.

Zwischen Hydroxybrenztraubenaldehyd und Trioseredukton besteht keine Tautomerie, sondern lediglich eine Isomerie [5]. Hydroxybrenztraubenaldehyd enolisiert keineswegs spontan; seine präparative Umlagerung zu Trioseredukton gelingt nur unter relativ drastischen Reaktionsbedingungen. Dieser Befund ist theoretisch leicht verständlich.
Dem Trioseredukton kommt nach Eistert [56] höchstwahrscheinlich folgende cis-anti-Struktur zu:



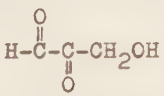


cis-anti-Formen



trans-syn-Form

Für die trans-syn-Form lassen sich weniger Argumente angeben; sie ist weniger wahrscheinlich.
Für Hydroxybrenztraubenaldehyd darf man annehmen, daß beide Carbonylgruppen transständig angeordnet sind.



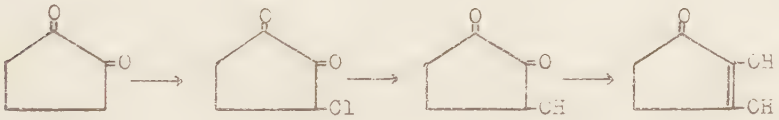
Bei einem Vergleich der Formeln für Trioseredukton und Hydroxybrenztraubenaldehyd stellt man zwei wesentliche Unterschiede fest: Im Reduktion liegt eine Konjugation von einer C=C- und einer C=O-Bindung vor, im Hydroxybrenztraubenaldehyd eine solche zwischen zwei Carbonylgruppen.

Der zweite Unterschied besteht darin, daß im Redukton alle Sauerstoffatome in cis-Stellung angeordnet sind, während sie im Hydroxybrenztraubenaldehyd transständig sind.
Bei der Umlagerung des Tartrondialdehyds in Triosereduktion wird durch den Übergang in die Endiolform eine Konjugation geschaffen und damit Resonanzenergie frei. Dieser Übergang sollte leicht erfolgen. Tatsächlich lagert sich Tartrondialdehyd leicht in Triosereduktion um. Beim Übergang des Hydroxybrenztraubenaldehyds in Triosereduktion fehlt ein solches Konjugationsbestreben, da ja schon eine Konjugation zweier Carbonylfunktionen vorliegt. Es ist daher verständlich, daß die Umlagerung nicht spontan erfolgt. Außerdem ist ein gewisser Energieaufwand nötig, um die transständigen Sauerstoffatome des Hydroxybrenztraubenaldehyds in die cis-ständigen des Reduktons überzuführen. Auch für das Isomerenpaar Triosereduktion - Tartrondialdehyd besteht keine echte Tautomerie im Sinne eines reversiblen Gleichgewichtes zwischen protomeren Verbindungen, da der Übergang des Tartrondialdehyds in Triosereduktion zwar leicht doch irreversibel erfolgt.

Über die Konstitution des polymeren Tartrondialdehyds wissen wir nichts. Wahrscheinlich bewirken Wasserstoffbrücken eine Bindung zwischen den einzelnen Tartrondialdehydmolekülen. Auch die Bildung halbacetalartiger Strukturen wäre zu diskutieren.

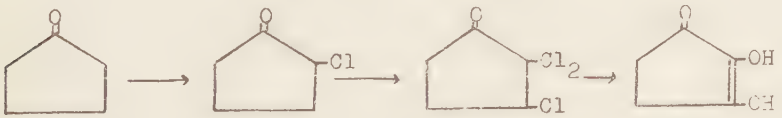
Reduktinsäuresynthesen.

T.Reichstein und R.Oppenauer [59] erhielten Reduktinsäure durch Hydrolyse von d-Xylose, Pektin, l-Glucuronsäure und Tetragalakturonsäure mit verdünnter Schwefelsäure bei 150°.
G.Hesse und E.Bücking [60] chlorierten Cyclopentandion-(1,2) (I) in wässriger Lösung unter Belichtung. Das in 70% Ausbeute entstehende Chlordiketon (II) wurde durch 8-stündiges Kochen mit 5%-iger Schwefelsäure unter $CO_2$ hydrolysiert, wobei vielleicht gebildetes 3-Hydroxy-(1,2)-diketon (III) zu Reduktinsäure (IV) isomerisierte.




(I) (II) (III) (IV)

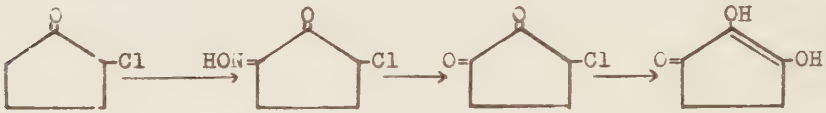
Eine von Cyclopentanon (V) ausgehende Synthese führte über das 2-Chlorcyclopenten-(2)-on-(1) (VI) und das 2,2,3-Trichlorcyclopentanon-(1) (VII) zu Reduktinsäure [61].




(V) (VI) (VII)

Das heute allgemein angewandte Verfahren zur Synthese der Reduktinsäure wurde von G.Hesse, G.Krehbiel und F.Rämisch angegeben [21].

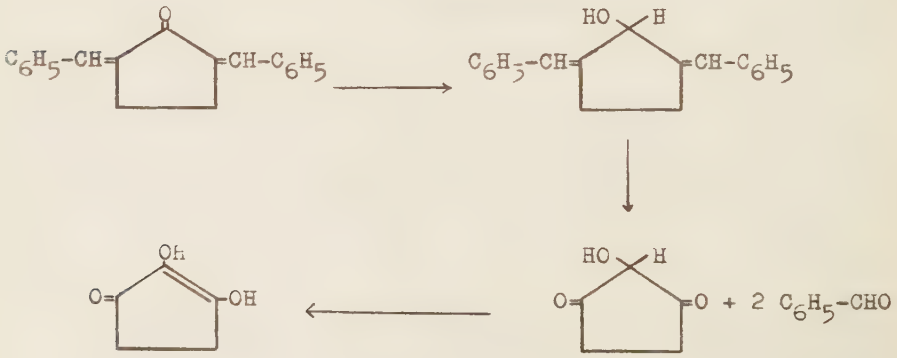
Cyclopentanon wurde bei $-5^{\circ}$ in Methanol in Gegenwart von HCl und $J_2$ chloriert, wobei in 55% Ausbeute 2-Chlorcyclopentanon (VIII) entstand; letzteres wurde mit $N_2O_3$ nitrosiert, wobei sich 3-Chlorcyclopentandion-(1,2)-Monoxim (IX) bildete. Diese Verbindung wurde mit verdünnter Säure zum freien Chlordiketon bzw. seiner Enolform verseift, und diese lieferte beim Erhitzen mit Wasser unter $N_2$ im Bombenrohr bei $150^{\circ}$ in 80-85% Ausbeute Reduktinsäure.




(VIII) (IX)

Eigene Versuche zur Synthese der Reduktinsäure.

In Analogie zur Trioseredukton-synthese über Dibenzalazeton und Distyrylcarbinol versuchten wir Reduktinsäure über Dibenzal-cyclopentanon und Dibenzalcyclopentanol darzustellen.



Dibenzalcyclopentanon wurde durch Kondensation von Cyclopentanon mit Benzaldehyd in wässrig-alkoholischer Lauge erhalten [62].

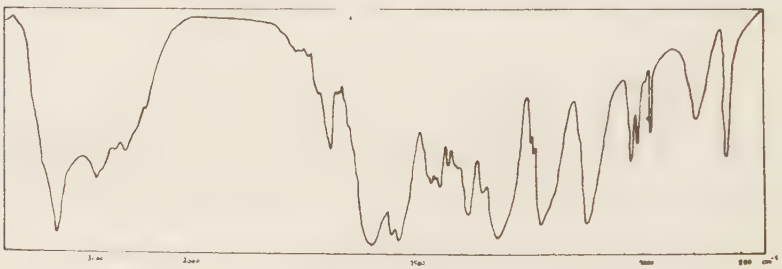
Dibenzalcyclopentanon wurde in der gleichen Weise wie Dibenzalazeton mit $NaBH_4$ reduziert. Wir zerstörten den Borkomplex mit Kohlendioxyd. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels konnte Dibenzalcyclopentanol durch Digerieren des Rückstandes mit heißem Petroläther beim Abkühlen in farblosen Kristallen erhalten werden. Nach mehrmaliger Umkristallisieren aus Petroläther erhielten wir farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 86°. Dibenzalcyclopentanol ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem Distyrylcarbinol. Mit konz. Schwefelsäure tritt eine Rotfärbung auf, was wohl auf die Bildung von Farbsalzen zurückzuführen ist. Wahrscheinlich tritt mit Säuren eine ähnliche Allylumlagerung wie beim Distyrylcarbinol auf. In verschlossenen Gefäßen kann Dibenzalcyclopentanol monatelang unverändert aufbewahrt werden; beim Stehenlassen in offenen Schälchen bildet sich schon nach 2-3 Tagen eine gelbe schmierige Masse, die nach Benzaldehyd riecht.

Abbau des Dibenzalcyclopentanols.

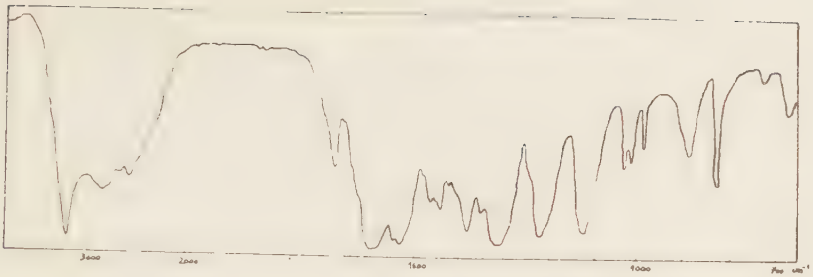
Da wir das Ozonisierungsprodukt des Dibenzalcyclopentanols nur geringfügig hydrieren konnten, versuchten wir eine reduktive Spaltung mit $NaBH_4$. Dibenzalcyclopentanol wurde in absolutem Methanol gelöst und bei -78° mit ozonhaltigem Stickstoff ozonisiert. Das Ozonisierungsprodukt wurde mit $NaBH_4$ reduziert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gerade angesäuert und mit peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt, um den Benzylalkohol zu entfernen.

Nach Zusatz von Methanol wurde der sich bildende Borsäuretrimethylester über eine Kolonne abdestilliert. Wir destillierten das restliche Methanol ab und extrahierten die schwefelsaure Lösung mit Äther in einem Flüssigkeitsextraktor. Nach dem Abziehen des Äthers erhielten wir eine hellgelbe Schmelze, aus der sich nach längerem Aufbewahren Kristalle abschieden. Die Substanz konnte durch Hochvakuumsublimation gereinigt werden (Ausbeute 3%); sie zersetzte sich ab 211°. Auf Grund der chemischen Eigenschaften, des chromatographischen Verhaltens, der Mikroanalyse und des IR-Spektrums konnte sie eindeutig als Reduktinsäure identifiziert werden.

Die isolierte Verbindung reduzierte saure Jodlösung, Tillmans-Reagens und gab mit Reduktinsäure, die aus Cyclopentanon durch Chlorierung, Nitrosierung und Verseifung erhalten worden war, am System n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) identische Chromatogramme ($R_f$-Werte: 0,60).



IR-Spektrum der Reduktinsäure
(erhalten durch Abbau des Dibenzalcyclopentanols).



IR-Spektrum der Reduktinsäure

(erhalten aus Cyclopentanon durch Chlorierung, Nitrosierung und Verseifung).

Die identischen Spektren zeigen im KBr-Preßling (je 1,8 mg Reduktinsäure wurden mit 1 g KBr verrieben) die gleiche für chelatisierte Verbindungen charakteristische Verschiebung der Hydroxyl- und Carbonylbanden nach längeren Wellen wie Trioseredukton. Auch die Bande der C=C-Valenzschwingung ist nach längeren Wellen hin verschoben (1592 $cm^{-1}$). Die OH-Bande bei 3000 $cm^{-1}$ überlagert sich fast nicht mehr mit der CH-Bande, weil deren Verschiebung nach längeren Wellen geringer ist als beim Trioseredukton.

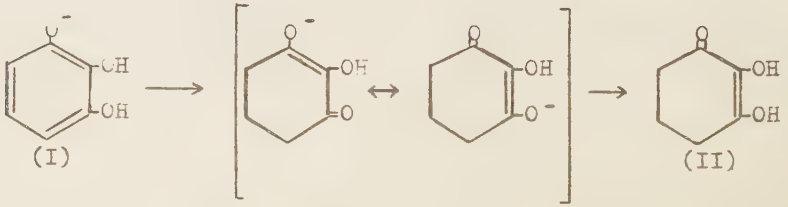
Um die geringen Reduktinsäureausbeuten dieser Synthese zu verbessern, suchten wir nach anderen Aufarbeitungsmethoden. Die langwierige Destillation zum Entfernen des $B(OCH_3)_3$ sollte vermieden werden. Wir untersuchten, ob bei der Ätherextraktion borsäurehaltiger Reduktinsäurelösungen nach Zusatz von Glycerin oder Mannit noch Borsäure extrahiert werde. Zusätze der Polyalkohole konnten die Borsäureextraktion jedoch nicht verhindern.

Auch die Suche nach anderen Extraktionsflüssigkeiten, die zwar Reduktinsäure aber keine Borsäure extrahieren sollten, war erfolglos. Schließlich bauten wir Dibenzalcyclopentanon ab, ohne vorher Dibenzalcyclopentanol dargestellt zu haben. Wir ozonisierten Dibenzalcyclopentanon und reduzierten mit $NaBH_4$. Das Reaktionsprodukt wurde wie beim Dibenzalcyclopentanolabbau aufgearbeitet. Hier konnte Reduktinsäure nicht einmal in Substanz isoliert werden; die Lösung zeigte aber 10% der für Reduktinsäure berechneten Reduktionswirkung gegen n/10-Jodlösung und gab mit Reduktinsäure, die aus Cyclopentanon durch Chlorierung, Nitrosierung und Verseifung erhalten worden war, identische Chromatogramme ($R_f$-werte: 0,60). Als Lösungsmittelgemisch wurde wieder n-Butanol-Eisessig-Wasser im Verhältnis 4:1:5 verwendet.

Dihydropyrogallolsynthesen.

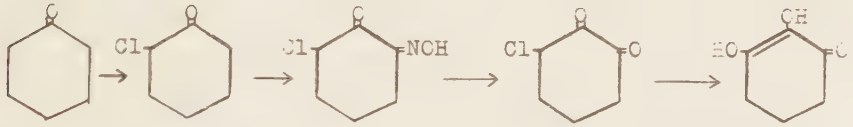
Das heute allgemein angewandte Verfahren zur Darstellung des Dihydropyrogallols (II) wurde von B.Pecherer, L.Jamrolsky und H.Wuest angegeben [63]. Pyrogallolmononatriumsalz (I) konnte mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel bei 60° partiell hydriert werden.

Wesentlich ist, daß man im alkalischen Medium hydriert, weil unter diesen Bedingungen das mesomere Monoanion des Dihydropyrogallols gebildet wird, das gegen eine Weiterhydrierung beständig ist.



Bei der Hydrierung in neutraler Lösung bildet sich Cyclohexantriol-(1,2,3).

Die Synthese des Dihydroxypyrogallols gelang auch auf einem Wege, der bereits im Falle der Reduktinsäuresynthese erfolgreich war [21]. Cyclohexanon (III) wurde über das 2-Chlorcyclohexanon (IV) in das entsprechende Isonitrosoketon (V) und dieses in das α-Chlordiketon (VI) umgewandelt; letzteres konnte durch Kochen mit Wasser und $CaCO_3$ unter Kohlendioxyd in Dihydroxypyrogallol überführt werden.




(III) (IV) (V) (VI)

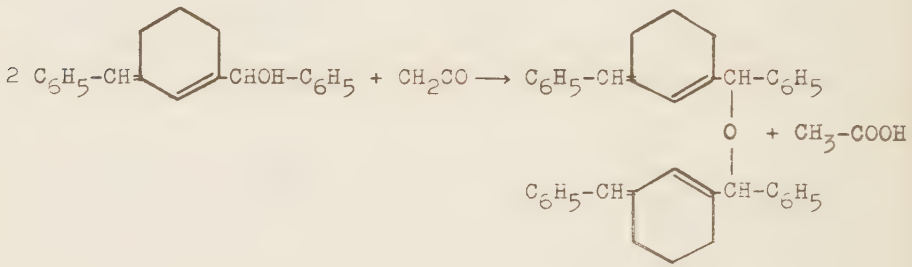
Wir versuchten Dihydroxypyrogallol analog unserer Reduktion- und Reduktinsäuresynthese über Dibenzalcyclohexanon und Dibenzalcyclohexanol darzustellen.

Darstellung des Dibenzalcyclohexanols.

Dibenzalcyclohexanon wurde durch Kondensation von Cyclohexanon mit Benzaldehyd in wässrig-alkoholischer Lauge dargestellt [22]. Wir reduzierten Dibenzalcyclohexanon in absolutem Äthanol und zerstörten den Borkomplex durch $CO_2$. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand mit heißem Petroläther digeriert. Beim Abkühlen des Petroläthers kristallisierte Dibenzalcyclohexanol in langen farblosen Nadeln.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhielten wir farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 67°.

Zur weiteren Charakterisierung des Dibenzalcyclohexanols versuchten wir das Acetylderivat herzustellen. Da Dibenzalcyclohexanol ähnlich säureempfindlich ist wie die schon beschriebenen Dibenzalcarbinole, versuchten wir eine Acetylierung mit dem wohl schonendsten Acetylierungsmittel, dem Keten. Bei der Einwirkung von Keten auf Dibenzalcyclohexanol erhielten wir jedoch nicht das Dibenzalcyclohexanolacetat sondern einen Äther (II), der durch Wasserabspaltung aus zwei Molekülen (Benzal-3-cyclohexen-1-yl)-phenylcarbinol (I) entstanden war.

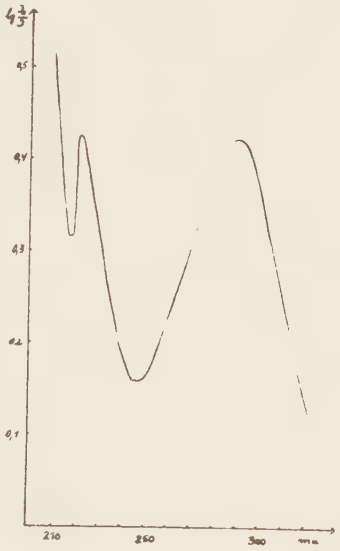


(I) (II)

Bei der Keteneinwirkung mußte die Allylumlagerung des Dibenzalcyclohexanols also bereits vor der Ätherbildung erfolgt sein. Analyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung nach Rast und UV-Spektren bewiesen eindeutig die Struktur dieser Verbindung.

Wie P.Thieme gezeigt hat [47], verschiebt sich bei der Allylumlagerung des Distyrylcarbinols in 1,5-Diphenylpentadien-1,3-ol-5 das Hauptmaximum im UV-Spektrum von 263 mμ nach 289 mμ. Dibenzalcyclohexanol besitzt ein ähnliches π-Elektronensystem wie Distyrylcarbinol. Die Verbindung zeigt nach Säureeinwirkung daher auch eine völlig analoge Verschiebung des Hauptmaximums von 257 mμ nach 286 mμ.

UV-Spektrum des Dibenzalcyclohexanols vor (——) und nach (-----) Salzsäurezusatz.



UV-Spektrum des Reaktionsproduktes von Dibenzalcyclohexanol mit Keten.

Da der bei der Einwirkung von Keten auf Dibenzalcyclohexanol entstandene Äther im UV-Spektrum ein Hauptmaximum bei 288 mμ zeigt, muß er durch Wasserabspaltung aus zwei Molekülen (Benzal-3-cyclohexen-1-yl)-phenylcarbinol entstanden sein.

Abbau des Dibenzalcyclohexanols.

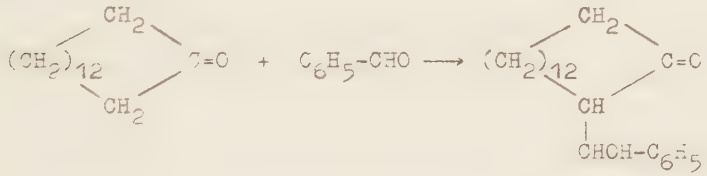
Da das Ozonisierungsprodukt des Dibenzalcyclohexanols nur geringfügig hydriert werden konnte, versuchten wir seine reduktive Spaltung mit $NaBH_4$. Dibenzalcyclohexanol wurde in gleicher Weise wie Dibenzalcyclopentanol abgebaut. Auch der Isolierungsversuch des Dihydropyrogallols wurde analog der Isolierung der Reduktinsäure beim Dibenzalcyclopentanolabbau durchgeführt. Wir erhielten eine glasig-amorphe Substanz, die mit einem Dihydropyrogallolkristall angeimpft selbst nach 3-monatigem Aufbewahren nicht durchkristallisierte. Die Abbaulösung zeigte jedoch 10% der für Dihydropyrogallol berechneten Reduktionswirkung gegen n/10-Jodlösung und gab mit Dihydropyrogallol, das wir durch Hydrierung von Pyrogallol in alkalischer Lösung erhalten hatten, identische Chromatogramme ($R_I$-Werte: 0,74). Als Lösungsmittelgemisch wurde das System n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) verwendet.

Auch beim Abbau des Dibenzalcyclohexanons, der analog der Spaltung von Dibenzalcyclopentanol durchgeführt wurde, konnte Dihydropyrogallol nicht in Substanz gefaßt werden. Die Abbaulösung zeigte aber 8,5% der für Dihydropyrogallol berechneten Reduktionswirkung gegen n/10-Jodlösung und lieferte am System n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) mit Dihydropyrogallol identische Chromatogramme.

Umsetzung des Cyclopentadecanons mit Benzaldehyd.

Wir versuchten Cyclopentadecanon mit Benzaldehyd zu Dibenzal-cyclopentadecanon zu kondensieren, das als Ausgangsprodukt für die Synthese eines hohen Ringhomologen der Reduktinsäure hätte verwendet werden können.

Cyclopentadecanon reagierte aber sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung mit nur einem Mol Benzaldehyd ohne Wasseraustritt.



Wir möchten in diesem Zusammenhang darauf hinweisen, daß die Umsetzung von Ketonen mit Benzaldehyd gewöhnlich mehrere Reaktionsprodukte liefert, die nicht einfach zu trennen sind. Einheitliche Kondensationsprodukte entstehen viel seltener, so daß die Ausgangsprodukte unserer Aci-Reduktonsynthese, die Dibenzalketone, gar nicht so leicht zugänglich sind.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung des Trimesinsäuretrimethylesters.

148 g Essigsäuremethylester und 120 g Ameisensäuremethylester wurden unter Rühren zu 300 ml Äther getropft, in dem 46 g Natrium suspendiert waren. Nach dem Zutropfen des Estergemisches wurde noch 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Es bildete sich ein gelbbrauner Kristallbrei. Nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure wurde das organische Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über Nacht in den Eisschrank gestellt.
Der aus Natriumsulfat und Trimesinsäuretrimethylester bestehende Niederschlag wurde abgesaugt, gut getrocknet und im Soxhlet mit absolutem Methanol extrahiert. Aus der eingeengten methanolischen Lösung kristallisierte Trimesinsäuretrimethylester in langen, bei 143° schmelzenden Nadeln.
Ausbeute: 16,8 g (d.s. 10% d.Th.)

### Synthese des Mesicerins.

In einem mit Rührwerk und Extraktionsaufsatz versehenen Kolben wurden 5 g $LiAlH_4$ in 300 ml Äther gelöst. In die Extraktionshülse füllten wir 10 g Trimesinsäuretrimethylester. Der Äther wurde zum gelinden Sieden erhitzt, so daß der Ester allmählich in die ätherische $LiAlH_4$-Lösung gebracht wurde. Wegen der Unlöslichkeit des entstehenden metallorganischen Komplexes wurde gut gerührt. Nach beendeter Reduktion wurde mit Eis gekühlt, das überschüssige $LiAlH_4$ und der Komplex durch tropfenweise Zugabe von Wasser zerlegt. Wir fügten dann noch 200 ccm Wasser zu und filtrierten vom ausgeschiedenen $Al(OH)_3$ ab.

Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und im Vakuum bei 30° zur Trockene eingedampft. Der absolut trockene Rückstand wurde mit absolutem Methanol extrahiert und die methanolische Lösung wieder im Vakuum eingedampft. Wir erhielten einen öligen Rückstand, der nach 2 Tagen durchkristallisiert war. Mehrmaliges Umkristallisieren aus essigester führte zu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 77-78°.
Ausbeute: 3,0 g (d.s. 45% d.Th.)

Mesicerintriazetat [34].

3 g Mesicerin wurden in 10 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid gelöst und 4 Stunden bis eben zum Sieden erhitzt. Das Lösungs- und Veresterungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde im Hochvakuum bei 0,2 Torr fraktioniert. Die Hauptfraktion ging bei 183-185° über. Nach längerem Stehen im Eisschrank kristallisierte die Substanz in Nadeln vom Schmelzpunkt 34-35°.
Ausbeute: 2,8 g (d.s. 53% d.Th.)

Ozonisierungsversuche an Mesicerin und Mesicerintriazetat.

0,5 g Mesicerin wurden in 50 ccm absolutem Methanol gelöst und eine Stunde lang bei -78° mit ozonhaltigem Stickstoff behandelt. Die ozonisierte Lösung ließ sich mit Pd/C als Katalysator nicht hydrieren. Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand hatte einen Schmelzpunkt von über 340°. Wir vermuteten Trimesinsäure. Da Literaturwerte über den Schmelzpunkt dieser Verbindung zwischen 340-360° schwanken [32,33] und somit ein unsicheres Argument für Trimesinsäure darstellen, wurden 0,3 g des Produktes in 5 ml Methanol unter Zusatz einer Spur konz. Schwefelsäure 3 Stunden erhitzt.

Wir erhielten eine bei 143° schmelzende Substanz, die mit Trimesinsäuretrimethylester keine Schmelzpunktsdepression ergab. Um festzustellen, ob bei der Ozonolyse neben der Oxydation des Mesicerins zu Trimesinsäure eine geringfügige Spaltung des aromatischen Kerns erfolgt war, versuchten wir im reduktiv gespaltenen Ozonisierungsprodukt nach Einwirkung ethanolischer Salzsäure Triosereduktон nachzuweisen. 0,1 g des Ozonisierungsproduktes wurden mit 3 g Zinkstaub und 15 ccm Wasser eine Stunde lang geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren vom Unlöslichen und Abdestillieren des Wassers wurde der Rückstand in 15 ccm 96%-igem Äthanol gelöst, mit 1,5 ccm konz. Salzsäure versetzt und unter Kohlendioxyd 2 Stunden lang gekocht. Eventuell gebildeter Hydroxybrenztraubenaldehyd müßte sich dabei in Triosereduktон umlagern. Die Lösung zeigte jedoch keine Reduktionswirkung gegen Tillmans-Reagens und Jodlösung. Auch der papierchromatographische Vergleich mit Triosereduktон, das wir durch alkalischen Glucoseabbau erhalten hatten, zeigte, daß kein Triosereduktон entstanden war. Als Lösungsmittelgemisch wurde das System n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) verwendet.
Ozonisierungen des Mesicerins bei Raumtemperatur und $AlCl_3$-Zusatz führten zum gleichen Ergebnis.

1 g Mesicerintriazetat wurde in 50 ccm Essigester gelöst und 2 Stunden lang bei -78° mit ozonhaltigem Stickstoff behandelt. Die ozonisierte Lösung ließ sich mit Pd/C als Katalysator nicht hydrieren. Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand kristallisierte nach längerem Stehen im Eisschrank und gab mit Mesicerintriazetat keine Schmelzpunktsdepression.

Um festzustellen, ob bei der Ozonisierung eine geringfügige Spaltung des aromatischen Ringes erfolgt war, versuchten wir im reduktiv gespaltenen Ozonisierungsprodukt nach Einwirkung äthanolischer Salzsäure Trioseredukton nachzuweisen.
0,3 g des Ozonisierungsproduktes wurden mit 3 g Zinkstaub und 20 ccm Wasser 1 Stunde lang geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren vom Unlöslichen und Abdestillieren des Wassers wurde der Rückstand in 15 ccm 96%-igem Äthanol gelöst, mit 1,5 ccm konz. Salzsäure versetzt und zwei Stunden lang unter Kohlendioxyd gekocht. Die Lösung zeigte jedoch keine Reduktionswirkung gegen Tillmans-Reagens und Jodlösung. Ozonisierungsversuche an Mesicerintriazetat bei Raumtemperatur und $AlCl_3$-Zusatz führten zu dem gleichen Ergebnis.

Abbauversuche an p-Benzochinon.

1 g durch Sublimation gereinigtes p-Benzochinon wurde in 50 ccm absolutem Methanol gelöst und bei -79° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 35 Minuten). Die ozonisierte Lösung wurde in eine eisgekühlte Lösung von 1 g $NaBH_4$ in 20 ccm Methanol gegossen.
Um zu prüfen, ob die Reduktion vollständig verlaufen war, ließen wir einige Tropfen der reduzierten Lösung in angesäuerte KJ-Lösung fließen. Es bildete sich kein Jod. Danach wurde mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Die saure Lösung reduzierte weder Jodlösung noch Tillmans-Reagens. Der papierchromatographische Vergleich mit Trioseredukton, das durch alkalischen Glucoseabbau erhalten worden war, ergab, daß kein Trioseredukton entstanden war. Als Fließmittel wurde das System n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) verwendet.

In ähnlichen Versuchen wurde p-Benzochinon in Chloroform und Essigester bei -78° ozonisiert. Danach wurde das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert, der Rückstand in Methanol aufgenommen und in eine methanolische $NaBH_4$-Lösung gegossen. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure konnte auch hier kein Trioseredukton nachgewiesen werden. Eine Wiederholung der Versuche bei Raumtemperatur führte zum gleichen Ergebnis.

Darstellung des Dibenzalazetons.

Unter Rühren wurden 29 g Azeton und 106 g Benzaldehyd zu einer Lösung von 100 g NaOH in 1l Wasser und 800 ccm Äthanol getropft. Nach dem Zutropfen wurde noch etwa 2 Stunden weitergerührt. Das ausgefallene Dibenzalazeton wurde abgesaugt und mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Beim Umkristallisieren aus Azeton erhielten wir derbe gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 112°.

Ausbeute: 87 g (d.s. 74% d.Th.)

Polymerer Mesoxaldialdehyd.

5 g Dibenzalazeton wurden in 50 ccm Chloroform bei -78° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 4 Stunden). Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der gelbe Rückstand mit 20 ccm Eiswasser und 3 g Zinkstaub versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abfiltrieren vom Unlöslichen wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, um Benzaldehyd und Benzoesäure zu entfernen. Beim Einengen der wässrigen Lösung erhielten wir ein hellgelbes, syruböses Produkt, das im Vakuumexsiccator über $P_2O_5$ getrocknet wurde.

Ausbeute: 0,5 g (d.s. 27% d.Th.)

Syntheseversuch des Trioseredukton durch Reduktion von Mesoxaldialdehyd mit $NaBH_4$.

0,2 g Mesoxaldialdehyd wurden in 5 ccm absolutem Methanol gelöst und in eine Lösung von 0,2 g $NaBH_4$ in 5 ccm Methanol gegossen. Danach wurde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die saure Lösung reduzierte weder Jod noch Tillmans-Reagens. Der papierchromatographische Vergleich mit Trioseredukton zeigte, daß kein Redukton entstanden war. Als Lösungsmittelgemisch wurde das System n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) verwendet.

Abbauversuch an Dibenzalazeton.

2 g Dibenzalazeton wurden in 50 ccm absolutem Methanol suspendiert und bei -78° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 50 Minuten). Während der Ozonolyse löste sich das Dibenzalazeton und die Lösung wurde farblos. Wir gossen das Ozonisierungsprodukt in eine Lösung von 1 g $NaBH_4$ in 20 ccm Methanol. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure konnte kein Redukton nachgewiesen werden. Die saure Lösung reduzierte weder Jodlösung noch Tillmans-Reagens. Auch der papierchromatographische Vergleich mit Trioseredukton zeigte, daß diese Verbindung nicht entstanden war.

Lösungsmittelgemisch: n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5).

Darstellung des Distyrylcarbinols.

Wir suspendierten 10 g Dibenzalazeton in 200 ml absolutem Methanol und fugten unter Eiskühlung und Rühren nach und nach 2 g $NaBH_4$ hinzu. Die Lösung wurde klar und farblos. Nach etwa halbstündigem Einleiten von $CO_2$ wurde das Lösungsmittel im wasserstrahlvakuum bei 20-30° abdestilliert und der trockene Rückstand mehrmals mit heißem Petroläther digeriert. Beim Abkühlen kristallisierte Distyrylcarbinol in langen Nadeln. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther erhielten wir farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 67°.
Ausbeute: 6,3 g (d.s. 62% d.Th.)

Analyse:
4,055 mg Substanz ergaben 12,819 mg $CO_2$ und 2,534 mg $H_2O$.
Berechnet für $C_{17}H_{16}O$, Mol.-Gew. 236,30 C 86,40% ; H 6,32%
Gefunden C 86,27% ; H 6,99%

Der zum Digerieren und Umkristallisieren des Distyrylcarbinols verwendete Petroläther wurde an basischem $Al_2O_3$ (Aktivitätsstufe I) chromatographiert. Es zeigte sich nämlich, daß das aus chromatographiertem Petroläther erhaltene Distyrylcarbinol beständiger war als das aus ungereinigtem Petroläther dargestellte.
In verschlossenen Präparategläschen konnte Distyrylcarbinol im Eisschrank monatelang unverändert aufbewahrt werden; beim Aufbewahren in offenen Gläschen entstand eine gelbe Schmiere, die den für Benzaldehyd typischen Bittermandelgeruch zeigte.

Herstellung des polymeren Tartronaldehyds.

3,72 g Distyrylcarbinol wurden in 50 ccm absolutem Methanol gelöst und mit einem ozonisierten Sauerstoff bei -7° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 20 Minuten). Bei der gerissten Einstellung der methanolischen Lösung - Farbe des gelösten Ozons in Methanol - wurde die Ozonisierung abgebrochen. Sofort nach der Ozonolyse wurde mit 0,1 g vorhydrierter Pd/C als Katalysator bis zu einem Wasserstoffverbrauch von 2 Mol hydriert (Hydrierungsdauer 10 Minuten). Eine Aktivierung des Hydrierungskatalysators war nötig, weil die Hydrierung des Ozonisierungsproduktes ohne Vorhydrierung sehr langsam und unvollständig verlief.
Das auf die Versuchstemperatur von 17° und einen Luftdruck von 735 mm Hg-Säule korrigierte Wasserstoffvolumen von 2 Mol betrug 971 ccm; es wurde nach der allgemeinen Gasgleichung berechnet.
Die hydrierte Lösung wurde in einem Manipulierkasten unter nachgereinigtem Stickstoff aufbewahrt. Nach der Abfiltrierung der Lösung vom Hydrierungskatalysator wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 20-30° abdestilliert, der Rückstand in 20 ccm destilliertem Wasser aufgenommen und mehrmals mit je 10 ccm peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt, um den Benzaldehyd abzutrennen. Die wässrige Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum bei 25-30° eingedampft und der Rückstand im Vakuumexsiccator über $P_2O_5$ getrocknet. Wir erhielten polymeren Tartronaldehyd als glasiges Produkt, das sich ab 115-116° zersetzte.

Ausbeute: 1,1 g (d.s. 79% d.Th.)

Analyse:

4,710 mg Substanz ergaben 7,068 mg $CO_2$ und 1,970 mg $H_2O$.

Berechnet für $C_3H_4O_3$, Mol.-Gew. 88.06 C 40,91% ; H 4,57%

Gefunden C 40,95% ; H 4,68%

Tartrondialdehyd löste sich gut in Wasser, Methanol und Äthanol; in Petroläther, Äther und Cyclohexan war er unlöslich. Da wir den Dialdehyd nicht kristallin erhalten konnten, versuchten wir eine Reinigung durch fraktionierte Fällung. Wir tropften zur methanolischen Lösung des Tartrondialdehyds peroxydfreien Äther bis zur Ausflockung. Die Analysenwerte der verschiedenen Fällungsfraktionen stimmten nicht mit dem Kohlenstoff- und Wasserstoffwert des Tartrondialdehyds überein; auch die CH-Werte der entsprechenden Monocarbonsäure und des Monohydrates des trimeren Tartrondialdehyds waren von den Analysenwerten verschieden. Wahrscheinlich handelte es sich um teilweise oxydierte Produkte.

Molekulargewichtsbestimmung des Tartrondialdehyds.

0,20 g Tartrondialdehyd wurden in 11,54 g destilliertem Wasser gelöst. Die Gefrierpunktserniedrigung gegenüber reinem Wasser betrug 0,13°. Aus diesen Daten errechnete sich ein Molekulargewicht von 262. Nach Zusatz von 2,58 g Wasser betrug die Gefrierpunktserniedrigung 0,10°; daraus ergab sich ein Molekulargewicht von 267. Für trimeren Tartrondialdehyd errechnet sich ein Molekulargewicht von 264,2; die gefundenen Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze von ± 5% dieses Molekulargewichtes.

Darstellung des Triosereduktons.

4,24 g Distyrylcarbinol wurden in 50 ccm absolutem Methanol gelöst und mit einem ozonhaltigen Stickstoff bei -78° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 25 Minuten). Während der Ozonisierung wurden 0,1 g Pd/C in reinem Methanol vorhydriert (Wasserstoffverbrauch 0 ccm); diese Aktivierung des Hydrierungskatalysators war nötig, weil die Hydrierung des Ozonisierungsproduktes ohne Vorhydrierung sehr langsam und unvollständig verlief.

Sofort nach der Ozonolyse wurde bis zu einem Wasserstoffverbrauch von 2 Mol hydriert (Hydrierungsdauer 15 Minuten). Das auf die Versuchstemperatur von 18° und einen Luftdruck von 750 mm Hg-Säule korrigierte Wasserstoffvolumen von 2 Mol betrug 903 ccm; es wurde mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung berechnet.
Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 20-30° abdestilliert, der Rückstand in 30 ccm destilliertem Wasser aufgenommen und mehrmals mit je 10 ccm peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt, um den Benzaldehyd abzutrennen. Beim Einengen der ätherischen Lösung konnten 2,35 g Benzaldehyd isoliert werden (69%). Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon unseres Produktes gab mit Benzaldehyd-(2,4-Dinitrophenylhydrazon) das wir als Vergleichssubstanz hergestellt hatten, keine Schmelzpunktsdepression (Fp: 237°).
Die wässrige Lösung wurde im Vakuum bei 25-30° eingedampft und der Rückstand in einem Vakuumexsiccator über $P_2O_5$ getrocknet. Wir erhielten ein glasiges Produkt mit eingelagerten Kristallen.
Ausbeute: 1,25 g
Je 100 mg des trockenen Rohproduktes wurden bei 80°/0,2 Torr sublimiert. Wir erhielten für 100 mg Rohprodukt 25-27 mg Triosereduktion. Die Ausbeute an isoliertem Reduktion betrug also 20-21% (bezogen auf eingesetztes Distyrylcarbinol).
Titrimetrisch konnte Triosereduktion in noch höheren Ausbeuten erfaßt werden. 63,2 mg des Rohproduktes wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm n/10-Natronlauge versetzt. Nach 10 Minuten wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit n/10-Jodlösung titriert (Verbrauch 7,0 ccm). Die titrimetrisch ermittelte Reduktonausbeute betrug also 38%.

**Analyse:**

5,691 mg Substanz ergaben 8,580 mg $CO_2$ und 2,371 mg $H_2O$.

Berechnet für $C_3H_4O_3$, Mol.-Gew. 88,06 C 40,91% ; H 4,57%

Gefunden C 41,14% ; H 4,66%

Versuche zur Verbesserung der Reduktonausbeuten.

3,47 g Distyrylcarbinol wurden in 50 ccm absolutem Methanol gelöst und mit einem ozonhaltigen Stickstoff bei -78° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 20 Minuten). Sofort nach der Ozonolyse wurde bis zu einem Wasserstoffverbrauch von 2 Mol hydriert (Hydrierungsdauer 10 Minuten). Das auf die Versuchstemperatur von 18° und einem Luftdruck von 734 mm Hg-Säule korrigierte Wasserstoffvolumen von 2 Mol betrug 741 ccm. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung, die gegen schwefelsaure Jodlösung keine Reduktionswirkung zeigte, mit 10 ccm n/10-Natronlauge versetzt. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure wurde das Lösungsmittel bei 30° abdestilliert, der Rückstand in 30 ccm destilliertem Wasser aufgenommen und mehrmals mit je 10 ccm peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt, um den Benzaldehyd abzutrennen. Die wässrige Lösung wurde im Vakuum bei 30° eingedampft und der Rückstand im Vakuumexsiccator über $P_2O_5$ getrocknet. Aus dem trockenen Rückstand konnten nur noch 17 mg Trioseredukton heraussublimiert werden (1% d.Th.).

4,05 g Distyrylcarbinol wurden in 50 ccm absolutem Methanol gelöst und mit einem ozonhaltigen Stickstoff bei -78° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 25 Minuten). Nach der Ozonolyse wurde bis zu einem Wasserstoffverbrauch von 2 Mol hydriert (Hydrierungsdauer 15 Minuten).

Das auf die Versuchstemperatur von 18° und einen Luftdruck von 736 mm Hg-Säule korrigierte Wasserstoffvolumen betrug 863 ccm. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung, die schwefelsaure Jodlösung nicht reduzierte, mit 5 ccm 2n-Salzsäure versetzt und im Vakuum bei 30° zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in 30 ccm Wasser aufgenommen und mehrmals mit peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt. Wir dampften die wässrige Lösung im Vakuum bei 30° ein und trockneten den Rückstand im Vakuumexsiccator über $P_2O_5$. Aus dem harzartigen Produkt konnte kein Trioseredukton heraussublimiert werden.

300 mg Tartronialdehyd wurden in 20 ccm 96%-igem Äthanol gelöst und mit 1 ccm konz. Salzsäure unter Kohlendioxyd 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand reduzierte weder Tillmans-Reagens noch saure Jodlösung.

Kondensation des Triosereduktons mit o-Nitranilin.

10 mg Trioseredukton wurden mit einer filtrierten Lösung von 35 mg o-Nitranilin in 4 ccm 75-proz. Methanol und einem Tropfen konz. Salzsäure 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Es bildete sich ein roter Niederschlag. Nach 2-stündigem Stehenlassen im Eisschrank wurde abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Wir erhielten rubinrote Nadeln vom Zersetzungspunkt 218°.
Ausbeute: 16 mg (d.s. 68% d.Th.)

Umlagerungsversuche an Tartrondialdehyd.

300 mg Tartrondialdehyd wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in 20 ccm n/10-Natronlauge gelöst. Nach 1,3,5,20 und 30 Minuten wurden je 4 ccm entnommen, mit 2n-Schwefelsäure angesäuert und mit n/100-Jodlösung titriert.

| Dauer der Alkalieinwirkung in Minuten | 1 | 3 | 5 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|
| Jodverbrauch in ccm n/100-Jodlösung | 17,2 | 29,6 | 34,0 | 34,1 | 33,8 |
| mg Redukton | 7,6 | 13,0 | 15,0 | 15,0 | 14,9 |
| Ausbeute in Prozent | 12,6 | 21,6 | 25,0 | 25,0 | 24,8 |

200 mg Tartrondialdehyd wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in 15 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm Pyridin versetzt. Nach 1,3,5,20 und 30 Minuten wurden je 4 ccm entnommen, mit 2n-Schwefelsäure angesäuert und mit n/100-Jodlösung titriert.

| Dauer der Pyridineinwirkung in Minuten | 1 | 3 | 5 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|
| Jodverbrauch in ccm n/100-Jodlösung | 8,6 | 14,5 | 17,3 | 17,1 | 17,0 |
| mg Redukton | 3,8 | 6,4 | 7,6 | 7,5 | 7,5 |
| Ausbeute in Prozent | 9,5 | 16,0 | 19,0 | 18,7 | 18,7 |

300 mg Tartrondialdehyd wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in 20 ccm 2n-Schwefelsäure gelöst. Nach 1,3,5,20 und 30 Minuten wurden je 4 ccm entnommen und mit n/100-Jodlösung titriert.

| Dauer der Säureeinwirkung in Minuten | 1 | 3 | 5 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|
| Jodverbrauch in ccm n/100-Jodlösung | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,0 |
| mg Reduktion | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,4 |
| Ausbeute in Prozent | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,7 |

300 mg Tartrondialdehyd wurden in 20 ccm 2n-Schwefelsäure gelöst und in ein siedendes Wasserbad gehängt. Nach 1,5,10,20 und 30 Minuten wurden je 4 ccm entnommen und mit n/100-Jodlösung titriert.

| Dauer der Säureeinwirkung in Minuten | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|
| Jodverbrauch in ccm n/100-Jodlösung | 1,0 | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 1,1 |
| mg Reduktion | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Ausbeute in Prozent | 0,7 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |

2 g Distyrylcarbinol wurden in 50 ccm absolutem Methanol ozonisiert und anschließend katalytisch hydriert.
Die methanolische Lösung des Abbauproduktes wurde in einen Meßkolben gegossen und mit Methanol auf 100 ccm aufgefüllt.
50 ccm dieser Lösung wurden mit 50 ccm 2n-Schwefelsäure versetzt. Nach 1,2,5,10 und 20 Minuten wurden je 10 ccm entnommen und mit n/100-Jodlösung titriert.

| Dauer der Säureeinwirkung in Minuten | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|
| Jodverbrauch in ccm n/100-Jodlösung | 0,5 | 1,1 | 2,2 | 3,8 | 5,0 |
| mg Reduktion | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 1,7 | 2,2 |

Reduktonausbeuten wurden nicht angegeben, da wir nicht wußten, in welchen Ausbeuten Tartrondialdehyd beim Abbau des Distyrylcarbinols entstanden war.

Darstellung des Dibenzalcyclopentanons.

Unter Rühren wurden 42 g Cyclopentanon und 106 g Benzaldehyd zu einer Lösung von 100 g NaOH in 1 l Wasser und 800 ccm Äthanol getropft. Nach dem Zutropfen wurde noch etwa 2 Stunden weitergerührt. Das ausgefallene Dibenzalcyclopentanon wurde abgesaugt und mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Beim Umkristallisieren aus Azeton erhielten wir goldgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 139°.
Ausbeute: 101 g (d.s. 78% d.Th.)

Synthese des Dibenzalcyclopentanols.

Wir suspendierten 10 g Dibenzalcyclopentanon in 200 ccm absolutem Methanol und fügten unter Eiskühlung und Rühren nach und nach 2 g $NaBH_4$ hinzu. Die Lösung wurde klar und farblos. Nach etwa halbstündigem Einleiten von Kohlendioxyd wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 20-30° abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit heißem Petroläther digeriert. Beim Abkühlen kristallisierte Dibenzalcyclopentanol in farblosen Nadeln. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther erhielten wir Kristalle vom Schmelzpunkt 86°.

Ausbeute: 6,1 g (d.s. 60% d.Th.)

Analyse:

4,638 mg Substanz ergaben 14,[illegible] mg $CO_2$ und 2,914 mg $H_2O$.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O$, Mol.-Gew. 262,33 C 86,98% ; H 6,91.

Gefunden C 87,10% ; H 7,05%

Versuche zur Synthese der Reduktinsäure.

3,04 g Dibenzalcyclopentanol wurden in 50 ccm absolutem Methanol gelöst und mit ozonhaltigem Stickstoff bei -[illegible]° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 20 Minuten). Sofort nach der Ozonolyse wurde mit 0,1 g vorhydrierter Pd/C hydriert. Es wurden jedoch nur 90 ccm Wasserstoff verbraucht. Wir haben den gleichen Versuch in Essigester durchgeführt: auch hier wurde nur geringfügig Wasserstoff aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde nicht aufgearbeitet, da es uns aussichtslos erschien aus dem nur teilweise hydrierten Ozonisierungsprodukt Reduktinsäure zu isolieren. Das Reaktionsprodukt zeigte nämlich gegen schwefelsaure KJ-Lösung eine starke Oxydationswirkung.

1 g Dibenzalcyclorentanol wurde in 30 ccm absolutem Methanol gelöst und mit ozonhaltigem Stickstoff bei -78° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 10 Minuten). Sofort nach der Ozonolyse gossen wir das Ozonisierungsprodukt in eine Lösung von 0,5 g $NaBH_4$ in 20 ccm Methanol. Um zu prüfen, ob die Reduktion des Ozonisierungsprodukts vollständig verlaufen war, wurden einige Tropfen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit KJ versetzt. Es bildete sich kein Jod. Der papierchromatographische Vergleich einiger Tropfen angesäuerter methanolischer Lösung mit Reduktinsäure ergab identische Chromatogramme ($R_f$-Werte: 0,60). Als Lösungsmittelgemisch diente n-Butanol-Eisessig-Wasser im Verhältnis 4:1:5. Bei der Titration der angesäuerten methanolischen Lösung wurden 11,0 ccm n/10-Jodlösung verbraucht; das entspricht 62,7 mg Reduktinsäure (14%). Auf Grund dieses positiven Vorversuchs ist eine Isolierung der Reduktinsäure versucht worden.

10 g Dibenzalcyclopentanol wurden in 70 ccm absolutem Methanol gelöst und bei -78° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 60 Minuten). Nach der Ozonisierung gossen wir das Ozonisierungsprodukt in eine Lösung von 4 g $NaBH_4$ in 30 ccm Methanol. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gerade angesäuert und mit peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt, um den Benzylalkohol zu entfernen. Nach Zusatz von 300 ccm Methanol wurde der sich bildende Borsäuretrimethylester über eine Kolonne abdestilliert. Nachdem im Destillat kein Borester mehr festgestellt werden konnte, wurde das restliche Methanol abdestilliert und die schwefelsaure Lösung im Flüssigkeitsextraktor mit peroxydfreiem Äther extrahiert.

Nach der Abdestillieren des Äthers erhielten wir eine hellgelbe Schmelze, aus der nach längerem Aufbewahren im Eisschrank unter Stickstoff Reduktinsäure auskristallisiert war. Die Verbindung wurde durch Hochvakuumsublimation gereinigt (Zersetzungspunkt 211°).

Ausbeute: 132 mg (d.s. 3% d.Th.)

Analyse:

4,430 mg Substanz ergaben 3,559 mg $CO_2$ und 2,169 mg $H_2O$.

Berechnet für $C_5H_6O_3$, Mol.-Gew. 114,10 C 52,63% ; H 5,30%

Gefunden C 52,60% ; H 5,47%

Um die langwierige Destillation zur Entfernung des Boresters zu vermeiden, untersuchten wir, ob bei der Ätherextraktion borsäurehaltiger Reduktinsäurelösungen nach Zusatz von Glycerin oder Mannit noch Borsäure extrahiert wurde. Zusätze beider Polyalkohole konnten die Borsäureextraktion jedoch nicht verhindern. Bei der Suche nach anderen Extraktionsflüssigkeiten fanden wir, daß zwar Chloroform und Methylenchlorid Borsäure nicht extrahierten, daß aber auch Reduktinsäure nach Extraktionszeiten von 5 Tagen zu 70% in der zu extrahierenden Lösung geblieben war.

Abbau des Dibenzalcyclopentanons.

10 g Dibenzalcyclopentanon wurden in 120 ccm absolutem Methanol suspendiert und unter Rühren mit ozonhaltigem Stickstoff bei -78° ozonisiert. Nach 4 Stunden war die Lösung klar und farblos. Wir gossen das Ozonisierungsprodukt in eine Lösung von 4 g $NaBH_4$ in 40 ccm Methanol.

Der papierchromatographische Vergleich einiger Tropfen angesäuerter Lösung mit Reduktinsäure ergab identische Chromatogramme ($R_f$-Werte: 0,60). Als Lösungsmittelgemisch wurde wiederum n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) verwendet. Wir füllten die Lösung in einem Meßkolben mit Methanol auf 200 ccm auf und entnahmen 10 ccm für eine Titration gegen n/10-Jodlösung; es wurden 9,80 ccm verbraucht. Auf den Gesamtansatz bezogen konnten also 432 mg Reduktinsäure (10%) titrimetrisch erfaßt werden.
Die restliche Lösung (190 ccm) wurde im Vakuum bei 30° eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gerade angesäuert und mehrmals mit peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt. Nach Zugabe von 300 ccm Methanol wurde der sich bildende Boreste über eine Kolonne abdestilliert. Danach wurde das restliche Methanol abdestilliert und die schwefelsaure Lösung im Flüssigkeitsextraktor über Nacht mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielten wir eine hellgelbe Schmelze, aus der selbst nach dem Animpfen mit einem Reduktinsäurekristall keine Reduktinsäure kristallisierte.

Darstellung des Dibenzalcyclohexanons.

Unter Rühren wurden 49 g Cyclohexanon und 106 g Benzaldehyd zu einer Lösung von 100 g NaOH in 1 l Wasser und 800 ccm Äthanol getropft. Nach dem Zutropfen wurde noch 2 Stunden weitergerührt. Das ausgefallene Dibenzalcyclohexanon wurde abgesaugt und mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Beim Umkristallisieren aus Azeton erhielten wir gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 117°. Ausbeute: 110 g (d.s. 80% d.Th.)

Synthese des Dibenzalcyclohexanols.

Wir suspendierten 10 g Dibenzalcyclohexanon in 200 ccm absolutem Methanol und fügten unter Eiskühlung und Rühren nach und nach 2 g $NaBH_4$ hinzu. Die Lösung wurde farblos und klar. Nach etwa halbstündigem Einleiten von Kohlendioxyd wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 20-30° abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit heißem Petroläther digeriert. Beim Abkühlen kristallisierte Dibenzalcyclohexanol in farblosen Nadeln. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther erhielten wir Kristalle vom Schmelzpunkt 67°.

Ausbeute: 6,4 g (d.s. 63% d.Th.)

Analyse:

5,305 mg Substanz ergaben 16,300 mg $CO_2$ und 3,950 mg $H_2O$.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O$, Mol.-Gew. 276,36 C 86,91% ; H 7,29

Gefunden C 86,94% ; H 7,07%

Acetylierungsversuch des Dibenzalcyclohexanols mit Keten.

Als Ketengenerator wurde ein von Stickstoff durchströmter, mit Tropftrichter versehener Dreihalskolben verwendet, der konz. Schwefelsäure enthielt; beim langsamen Eintropfen von Isopropenylazetat (10 ccm) bildete sich Keten, das durch den Stickstoffstrom in eine Lösung von 3 g Dibenzalcyclohexanol in 30 ccm absolutem Benzol geleitet wurde. Nach dem Zutropfen des Isopropenylazetats wurde das Benzol abdestilliert und der glasige Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Wir mußten die Petrolätherlösung auf etwa -50° abkühlen, um das Reaktionsprodukt in farblosen Mikrokristallen vom Schmelzpunkt 111° zu erhalten.

Ausbeute: 1,5 g (d.s. 52% d.Th.)

Analyse:

4,447 mg Substanz ergaben 14,063 mg $CO_2$ und 2,825 mg $H_2O$.

Berechnet für $C_{40}H_{38}O$, Mol.-Gew. 534,70 C 89,84% ; H 7,16%

Gefunden C 89,98% ; H 7,10%

Molekulargewichtsbestimmung des isolierten Äthers.

Wir füllten 5,0 mg Substanz und 30,7 mg Campher in ein Schmelzpunktsröhrchen. Die Schmelzpunktserniedrigung im zugeschmolzenen Röhrchen betrug gegenüber reinem Campher 7,5°. Daraus errechnet sich ein Molekulargewicht von 521. Der für den angenommenen Äther berechnete Wert beträgt 534,7.

Versuche zur Synthese des Dihydropyrogallols.

3,72 g Dibenzalcyclohexanol wurden in 50 ccm absolutem Methanol gelöst und mit ozonhaltigem Stickstoff bei -78° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 15 Minuten). Nach der Ozonolyse wurde mit 0,1 g vorhydrierter Pd/C hydriert. Es wurden jedoch nur 45 ccm Wasserstoff verbraucht. Wir haben den gleichen Versuch in Essigester durchgeführt; aber auch hier wurde nur geringfügig Wasserstoff aufgenommen. Das Ozonisierungsprodukt wurde nicht aufgearbeitet, da es uns aussichtslos erschien daraus Dihydropyrogallol zu isolieren.

1,23 g Dibenzalcyclohexanol wurden in 30 ccm absolutem Methanol gelöst und mit ozonhaltigem Stickstoff bei -78° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 10 Minuten). Danach gossen wir das Reaktionsprodukt in eine Lösung von 0,5 g $NaBH_4$ in 20 ccm Methanol. Der papierchromatographische Vergleich einiger Tropfen angesäuerter Lösung mit Dihydropyrogallol ergab identische Chromatogramme ($R_f$-Werte: 0,74).

Als Lösungsmittelgemisch diente n-Butanol-Dioxan-Wasser im Verhältnis 4:1:5. Bei der Titration der angesäuerten Lösung wurden 9,5 ccm n/10-Jodlösung verbraucht; das entsprach 60,8 mg Dihydropyrogallol (10%). Auf Grund dieses positiven Vorversuchs ist eine Isolierung des Dihydropyrogallols versucht worden.

5,10 g Dibenzalcyclohexanol wurden in 70 ccm absolutem Methanol gelöst und mit ozonhaltigem Stickstoff bei -78° ozonisiert (Ozonisierungsdauer 35 Minuten). Danach gossen wir das Ozonisierungsprodukt in eine Lösung von 2 g $NaBH_4$ in 50 ccm Methanol. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gerade angesäuert und mit peroxydfreiem Äther mehrfach ausgeschüttelt, um den Benzaldehyd abzutrennen. Nach Zusatz von 200 ccm Methanol wurde der sich bildende Borester über eine Kolonne abdestilliert. Nachdem im Destillat kein Borester mehr festgestellt werden konnte, wurde das restliche Methanol abdestilliert und die schwefelsaure Lösung im Flüssigkeitsextraktor über Nacht mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielten wir eine hellgelbe Schmelze, die mit einem Dihydropyrogallolkristall angeimpft selbst nach zweimonatigem Aufbewahren im Exsikkator unter Stickstoff nicht durchkristallisierte.

10 g Dibenzalcyclonexanon wurden in 120 ccm absolutem Methanol suspendiert und unter Rühren mit ozonhaltigem Stickstoff bei -78° ozonisiert. Nach etwa 4 Stunden war die Lösung klar und farblos. Wir gossen das Ozonisierungsprodukt in eine Lösung von 4 g $NaBH_4$ in 40 ccm Methanol.

Der papierchromatographische Vergleich einiger Tropfen angesäuerter Lösung mit Dihydropyrogallol ergab identische Chromatogramme ($R_f$-Werte: 0,74). Als Lösungsmittelgemisch wurde n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) verwendet.

Wir füllten die Lösung in einem Meßkolben mit Methanol auf 200 ccm auf und entnahmen 10 ccm für eine Titration gegen n/10-Jodlösung; es wurden 3,1 ccm verbraucht. Auf den Gesamtansatz bezogen konnten also 396,8 mg Dihydropyrogallol (8%) titrimetrisch erfaßt werden.

Die restliche Lösung wurde im Vakuum bei 30° eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gerade angesäuert und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Nach Zusatz von 500 ccm Methanol wurde der sich bildende Borester über eine Kolonne abdestilliert. Danach wurde das restliche Methanol abdestilliert und die schwefelsaure Lösung im Extraktor über Nacht mit peroxydfreiem Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielten wir eine gelbe Schmelze, aus der selbst nach dem Animpfen mit Dihydropyrogallol diese Verbindung nicht kristallisierte.

Darstellung des (α-Cyclopentadecanonyl)phenylcarbinols.

a) Kondensationsversuch in alkalischer Lösung.

Unter Rühren wurden 1,12 g Cyclopentadecanon und 1,06 g Benzaldehyd zu einer Lösung von 1 g NaOH in 10 ccm Wasser und 8 ccm Äthanol gegeben. Nach halbstündigem Rühren wurde die ausgefallene Verbindung abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen.

Beim Umkristallisieren aus Azeton erhielten wir farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 129°.

Ausbeute: 1,28 g (d.s. 77% d.Th.)

**Analyse:**

4,710 mg Substanz ergaben 13,780 mg $CO_2$ und 4,330 mg $H_2O$.

Berechnet für $C_{22}H_{34}O_2$, Mol.-Gew. 330,49 C 79,94% ; H 10,37%

Gefunden C 79,84% ; H 10,29%

**b) Kondensationsversuch in saurer Lösung.**

Wir fügten unter Rühren 1,12 g Cyclopentadecanon und 1,06 g Benzaldehyd zu einem Gemisch von 8 ccm Wasser, 8 ccm Äthanol und 3 ccm konz. Salzsäure. Nach halbstündigem Rühren wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Beim Umkristallisieren erhielten wir Kristalle vom Schmelzpunkt 129°; sie gaben mit der Verbindung, die wir beim alkalischen Kondensationsversuch erhalten hatten, keine Schmelzpunktsdepression.

**Ausbeute:** 1,31 g (d.s. 78% d.Th.)

Alle angegebenen Schmelzpunkte wurden auf einem Monoskop V der Firma H.Bock, Frankfurt/Main, bestimmt; sie sind unkorrigiert. Die Mikroanalysen wurden zum Teil von Herrn Zankl im hiesigen Institut, zum Teil von der Firma Dr.Ing. A.Schöller, Kronach, ausgeführt.

## Literaturverzeichnis


1) H.v.Euler u. H.Hasselquist, Reduktone,
Verlag F.Enke, Stuttgart 1950

2) Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie
4.Aufl., Bd.II, S.392, G.Thieme Verlag Stuttgart 1953

3) F.Petuely, Mh.Chem. 83, 772 (1952)

4) P.Koech, Liebigs Ann.Chem. 315, 246 (1901)

5) G.Hesse, F.Rämisch u. K.Renner, Chem.Ber. 89, 2137 (1956)

6) P.Karrer u. Mitarb., Helv.chim.Acta 33, 1711 (1950)
Helv.chim.Acta 34, 1014 (1951)

7) R.P.Barnes u. L.S.Green, J.Amer.chem.Soc. 60, 1549 (1938)

8) F.Weygand u. E.Csèndes, Chem.Ber. 85, 45 (1952)

9) R.Kuhn u. F.Weygand, Ber.dtsch.chem.Ges. 69, 1969 (1936)
F.Weygand u. H.Hofmann, Chem.Ber. 83, 405 (1950)

10) H.v.Euler u. C.Martius, Liebigs Ann.Chem. 505, 73 (1933)

11) H.v.Euler, H.Hasselquist u. U.Lööv,
Ark.Kem., Mineralog., Geolog., Ser.B 26, Nr.5 (1948)

12) W.Cocker, R.A.Q.O'Meara, J.C.P.Schwarz u. F.R.Stuart,
J.chem.Soc.(London) 1950, 2052

13) G.Castelfranchi, Gazz.chim.ital. 80, 812 (1950)

14) E.A.Bell, W.Cocker u. R.A.Q.O'Meara,
Biochem.J. 45, 374 (1949)

15) H.v.Euler u. E.Klussmann, Z.physiol.Chem. 217, 167 (1933)

16) H.v.Euler u. H.Hasselquist,
Ark.Kem., Mineralog., Geolog., Ser. 8, Nr.21 (1955)

17) B.Eistert u. F.Haupter, Angew.Chem. 67, 309 (1955)

18) R.G.N.Norrish u. J.A.Griffiths,
J.chem.Soc. (London) 1928, 2829

19) W.L.Evans u. C.E.Waring, J.Amer.chem.Soc. 48, 2678 (1926)
T.E.Friedmann, J.biol.Chemistry 73, 331 (1927)
A.T.Kuchlin u. J.Böeseken,
Recueil Trav.chim.Pays-Bas 47, 1011 (1928)
A.Hynd, Biochem.J. 25, 11 (1931)
W.E.Evans, C.J.Carr u. J.C.Krantz,
J.Amer.chem.Soc. 60, 1628 (1938)

20) K.Renner, Dissertation Erlangen 1956
21) G.Hesse, G.Krehbiel u. F.Rämisch,
Liebigs Ann.Chem. 592, 137 (1955)
22) G.Hesse u. G.Krehbiel, Chem.Ber. 88, 130 (1955)
23) H.P.den Otter, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 56, 474 (1937)
24) I.Brull, Ric.sci.Progr.tecn.Econ.naz. 8 I, 527 (1937)
Chem.Zbl. 1937 II, 3606
Chem.Abstr. 33, 6250 (1939)
25) F.Rämisch, Dissertation Erlangen 1955
26) G.Rutz, Dissertation Breslau 1933
27) R.Criegee u. Mitarb., Liebigs Ann.Chem. 583, 1 (1953)
28) C.Harries u. V.Weiss, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 3431 (1904)
29) A.Colson, C.R.hebd.seances Acad.Sci. 97, 177 (1883)
Ann.Chim. (6) 6, 695 (1885)
30) J.v.Braun u. O.Engel, Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 283 (1925)
31) W.Reppe u. A.J.Schweckendieck, Liebigs Ann.Chem. 560, 112 (1948)
32) F.Ullmann u. J.B.Uzbachian,
Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 1799 (1903)
G.M.Bennet u. R.L.Waine, J.chem.Soc. (London) 1936, 1111
33) H.v.Pechmann, Liebigs Ann.Chem. 264, 296 (1891)
34) G.Hesse u. F.Rämisch, Chem.Ber. 87, 764 (1954)
35) W.Wislicenus, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 2931 (1887)
36) A.Rieche, Angew.Chem. 50, 520 (1937)
Angew.Chem. 51, 707 (1938)
37) G.Geiseler, F.Asinger u. H.Wien,
Ber.dtsch.chem.Ges. 92, 958 (1959)
C.C.Schubert u. R.N.Pease, J.Amer.chem.Soc. 78, 2044 (1956)
J.Amer.chem.Soc. 78, 5553 (1956)
38) E.Bayer, Diplomarbeit Erlangen 1960
39) J.P.Wibaut, F.L.Sixma u. L.W.F.Kampschmidt,
Recueil Trav.chim.Pays-Bas 69, 1355 (1950)
Recueil Trav.chim.Pays-Bas 71, 473 (1952)
40) R.Criegee, Liebigs Ann.Chem. 560, 127 (1948)
Chem.Ber. 87, 766 (1954)
J.E.Leffler, Chem.Rev. 45, 385 (1949)
41) F.Petuely u. F.Bauer, Mh.Chem. 83, 758 (1952)
42) B.Wehling, Dissertation Erlangen 1960

43) E.Bernatek, Acta chem.scand. 8 1943-1954
Chem.Zbl. 1956 I 689
44) C.Harries u. H.Türk, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 1654 (1905)
Liebigs Ann.Chem. 374, 351 (1910)
45) Tn.wa_tik u. R.K.Pearson, J.Amer.chem.Soc. 77, 1075 (1955)
46) R.Hatz, Diplomarbeit Erlangen 1963
47) P.Thieme, Diplomarbeit Erlangen 1962
48) K.Hafner, Angew.Chem. 73, 342 (1961)
49) Ch.Jutz u. H.Amschler, Angew.Chem. 73, 806 (1961)
50) H.Hasselquist u. U.Lööv,
Ark.Kem., Mineralog., Geolog., Ser. B 26 Nr.5 (1948)
51) H.P.Koch, J.chem.Soc. (London) 1951, 512
52) R.M.Badger und S.H.Bauer, J.chem.Physics 5, 839 (1937)
53) W.Dieckmann u. L.Platz, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 4644 (1904)
54) J.Grard, C.R.hebd.seances Acad.Sci. 190, 187 (1930)
55) J.W.Cornforth, E.Fawaz, L.J.Goldsworthy u. Sir R.Robinson,
J.chem.Soc. (London) 1949, 1549
56) F.Arnemann, Dissertation Darmstadt 1955
57) A.Wohl u. B.Mylo, Ber.dtsch.chem.Ges. 45, 322 (1912)
58) A.Stoll, B.Becker u. E.Jucker, Helv.chim.Acta 35, 1265 (1952)
F.Weygand u. Mitarb., Angew.Chem. 65, 525 (1953)
59) T.Reichstein u. R.Oppenauer, Helv.chim.Acta 16, 988 (1933)
60) G.Hesse u. E.Bücking, Liebigs Ann.Chem. 565, 31 (1948)
61) H.W.Wanzlick u. E.Peiler, Chem.Ber. 89, 1047 (1956)
62) D.Vorländer u. K.Hobohm, Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 1836 (1896)
63) B.Pecherer, L.M.Jampolsky u. H.M.Wuest,
J.Amer.chem.Soc. 70, 2587 (1948)

## Lebenslauf

Ich, Erich Bayer, wurde am 5. Dezember 1932 als Sohn des Handschuhmachers Alfred Bayer und seiner Ehefrau Maria, geb. Jordan, in Abertham bei Karlsbad geboren.
Nach Besuch der Volksschule in Abertham trat ich 1943 in die Oberrealschule in St. Joachimsthal ein. Nach Kriegsende kam ich im Zuge der Aussiedlung der Sudetendeutschen nach Sulzbach-Rosenberg; hier besuchte ich die städtische Realschule. 1950 trat ich in die Oberrealschule Amberg über, an der ich 1952 die Reifeprüfung ablegte.
Im Wintersemester 1952/53 ließ ich mich für das Studium der Chemie an der Universität Erlangen einschreiben. 1956 habe ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und 1960 mit einer Arbeit über die Ozonspaltung organischer Verbindungen die Diplomchemiker-Hauptprüfung abgelegt. Anschließend wurde vorstehende Arbeit im Institut für Organische Chemie an der Universität Erlangen angefertigt.